یونٹ

3

برق کیمیا (Electro Chemistry)

5262CH03

کیمیائی تعاملات کا استعمال برقی توانائی پیدا کرنے میں کیا جاسکتا ھے۔ اس کے برعکس برقی توانائی کا استعمال ان کیمیائی تعاملات کی انجام دھی کے لیے کیا جاسکتا ھے جو خود بخود نہیں ہوپاتے ھیں۔

مقاصد

اس اکائی کا مطالعہ کرنے کے بعد آپ اس قابل ہوجائیں گے کہ

- برق کیمیائی سیل کو بیان کرسکیں گے اور گیلونیک سیل و الیکٹرولائٹک سیل کے درمیان فرق کرسکیں۔
- گیلونیک سیل کے EMF کی تحسیب کے لیے نیرنسٹ مساوات (Nernst Equation) کا استعمال کرسکیں گے اور سیل کے معیاری مضمر (Standard Potential) کی تعریف کرسکیں۔
- آینی (الیکٹرولائٹنگ) اور الیکٹرانک ایصالیت کے درمیان تفریق کرسکیں۔
- آینی محلولوں کی مزاحمیت (ρ)، ایصالیت (κ) اور مولر ایصالیت (Am) کی تعریف بیان کرسکیں۔
- سیل کے معیاری مضمر، سیل تعامل کی گیز توانائی اور اس کے توازن کے مابین تعلق قائم کرسکیں۔
- الیکٹرولائٹک محلولوں کی ایصالیت کی پیائش کے طریقوں کا بیان کرسکیں گے اور ان کی مولر ایصالیت کی تحسیب کرسکیں۔
- محلولوں کی ایصالیت اور مولر ایصالیت میں ارتکاز کے ساتھ ہونے والی تبدیلی کا جواز پیش کرسکیں گے اور A_0 (صفر ارتکاز یالامتناہی ڈائی لیوشن پر) کی تعریف بیان کرسکیں۔
- کولراؤش کلیہ (Kohlraueh Law) کا نظریہ پیش کر سکیں گے اور اس کے استعمال سیکھ سکیں۔
- برق پاشیدگی (Electrolysis) کے مقداری پہلو کو سمجھ سکیں۔
- کچھ پرائمری اور سیکنڈری بیٹریوں اور ایندھن سیلوں کی تشکیل کا بیان کرسکیں۔
- برق کیمیائی عمل کے طور پر تاکل (Corrosien) کی تشریح کرسکیں۔

برق کیمیا (Electrochemistry) ازخود کیمیائی تعاملات میں خارج ہونے والی توانائی سے بجلی پیدا کرنے اور برقی توانائی کے غیر ازخود کیمیائی تبدیلیوں میں استعمال کا مطالعہ ہے۔ یہ موضوع عملی اور اصولی اعتبار سے اہم ہے۔ بہت ساری دھاتیں سوڈیم ہائڈروکسائڈ، کلورین، فلورین اور دیگر بہت سی کیمیائی اشیا برق کیمیائی میں برق کیمیائی طریقوں سے تیار کیے جاتے ہیں۔ بیٹریاں اور ایندھن سیل کیمیائی توانائی کو برقی توانائی میں تبدیل کردیتے ہیں اور متعدد آلات میں بڑے پیمانے پر استعمال میں لائے جاتے ہیں برق کیمیائی تعاملات توانائی بخش ہوتے ہیں اور ان سے بہت معمولی آلودگی پیدا ہوتی ہے۔ لہٰذا برق کیمیا کا مطالعہ کئی نئی تکنیکوں کی تخلیق کے لیے اہم ہے جو کہ ماحول دوست ہوں۔ خلیہ سے ہوکر دماغ تک حساس سگنلوں کی ترسیل اور اس کے برخلاف بھی نیز خلیوں کے مابین ترسیل کا مبدا برق کیمیا ہے۔ اس لحاظ سے برق کیمیا ایک بہت وسیع اور بین الکلیات (Interdisciplinary) مضمون ہے۔ اس اکائی میں ہم اس کے کچھ اہم ابتدائی پہلوؤں پر غور کریں گے۔

3.1 برق کیمیائی سیل (Electrochemical Cells)

گیارہویں جماعت کی اکائی 8 میں ہم ڈینیل سیل (Daniell Cell) کی بناوٹ اور اس کے کام کرنے کے طریقے کے بارے میں مطالعہ کر چکے ہیں (شکل 3.1)۔ یہ سیل ریڈاکس تعامل کے دوران خارج ہونے والی کیمیائی توانائی کو برقی توانائی میں تبدیل کرتا ہے۔ جب Zn^{2+} اور Cu^{2+} آئینوں کا ارتکاز ایک اکائی ($1\ mol\ dm^{-3}$) ہوتا ہے تو اس کا برقی مضمر 1.1 V ہوتا ہے۔ اس قسم کا آلہ گیلوینک یا وولٹائیک سیل کہلاتا ہے۔

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \quad (3.1)$$

شکل 3.1: ڈینیل سیل جس کے الیکٹروڈ زنک اور کاپر کے بنے ہیں الیکٹروڈوں کو متعلقہ نمکوں میں ڈبایا گیا ہے۔

اگر مخالف بیرونی مضمر (Potential) لگایا جائے [شکل (a)3.2] اور اس میں آہستہ آہستہ اضافہ کیا جائے تو ہم دیکھتے ہیں کہ تعامل اس وقت تک جاری رہتا ہے۔ جب تک کہ مقابل وولٹیج کی قدر 1.1 V نہیں ہو جاتی [شکل 3.2 (b)]، تب تعامل مکمل طور پر رک جاتا ہے اور سیل میں برقی رو نہیں بہتی۔ بیرونی مضمر میں مزید اضافہ تعامل کو دوبارہ لیکن مخالف سمت میں شروع کر دیتا ہے [شکل (c) 3.2]۔ اب یہ ایک الیکٹرولائٹک سیل کی طرح کام کرتا ہے جو ایک غیر از خود کیمیائی تعامل کو برقی توانائی کے استعمال سے حاصل کرنے کا آلہ ہے۔ دونوں ہی قسم کے سیل بہت اہم ہیں اور ہم اگلے صفحات میں ان کی کچھ اہم خصوصیات کا مطالعہ کریں گے۔

جب $E_{ext} = 1.1\ V$ ہے
(i) الیکٹران یا برقی رو کا بہاؤ نہیں ہوتا
(ii) کوئی کیمیائی تعامل نہیں۔

(c) جب $E_{ext} < 1.1\ V$ ہے
(i) Zn اینوڈ پر تحلیل ہو جاتا ہے اور کاپر کیتھوڈ پر جمع ہو جاتا ہے۔
(ii) الیکٹران Zn چھڑ سے Cu چھڑ کی طرف بہنے لگتے ہیں اور اس طرح کرنٹ Cu سے Zn کی طرف بہتا ہے۔

$E_{ext} > 1.1$
کیتھوڈ +ve Zn
اینوڈ –ve Cu
کرنٹ
e⁻

جب $E_{ext} > 1.1$ تو
(i) الیکٹران Cu سے Zn کی طرف بہنے لگتے ہیں اور کرنٹ Zn سے Cu کی طرف بہتا ہے۔
(ii) زنک الیکٹروڈ پر جمع ہو جاتا ہے اور کاپر کا پر الیکٹروڈ پر تحلیل ہو جاتا ہے۔

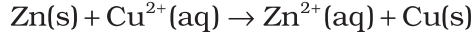
شکل 3.2: سیل مضمر کے مقابل جب بیرونی وولٹیج E_{ext} لگایا جاتا ہے تو سیل کام کرنے لگتا ہے۔

* ارتکاز کے بجائے ایکٹیوٹی کا استعمال کرنا چاہیے۔ یہ ارتکاز کے سیدھے تناسب میں ہوتی ہے۔ ڈائی لیوٹ محلولوں میں، ہر ارتکاز کے مساوی ہونی چاہیے۔ آپ اس کا تفصیلی مطالعہ اعلیٰ جماعتوں میں کریں گے۔

3.2 گیلوینک سیل
(Galvanic Cells)

جیسا کہ پہلے بتایا جا چکا ہے (کلاس XI، اکائی 8) گیلوینک سیل ایک برق کیمیائی سیل ہے جو کہ ازخود ریڈاکس تعامل کی کیمیائی توانائی کو برقی توانائی میں تبدیل کرتا ہے۔ اس آلے میں ازخود ریڈاکس تعامل کی گبس توانائی (Gibbs Energy) برقی کام میں تبدیل ہو جاتی ہے جس کا استعمال موٹر، ہیٹر، پنکھا، گیزر جیسے برقی آلات کو چلانے میں کیا جا سکتا ہے۔

ڈینیل سیل، جیسا کہ پہلے مذکور ہوا، ایک ایسا سیل ہے جس میں مندرجہ ذیل ریڈاکس تعامل ہوتا ہے۔

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

یہ تعامل دو نصف تعاملات کا اتحاد ہے جن کا مجموعہ کرنے پر کل تعامل حاصل ہوتا ہے۔

(i) $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$ (تحویلی نصف تعامل) (3.2)

(ii) $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$ (تکسیدی نصف تعامل) (3.3)

یہ تعاملات ڈینیل سیل کے دو مختلف حصوں میں انجام پذیر ہوتے ہیں۔ تحویل نصف تعامل کاپر الیکٹروڈ پر ہوتا ہے جبکہ تکسیدی نصف تعامل زنک الیکٹروڈ پر ہوتا ہے۔ سیل کے یہ دونوں حصے نصف سیل یا ریڈاکس جفتے (Redox Couple) کہلاتے ہیں۔ کاپر الیکٹروڈ کو تحویلی نصف سیل اور زنک الیکٹروڈ کو تکسیدی نصف سیل کہا جا سکتا ہے۔

ہم مختلف نصف سیلوں کے اتحاد سے ڈینیل سیل کے پیٹرن پر بے شمار گیلوینک سیل بنا سکتے ہیں۔ ہر ایک نصف سیل ایک دھاتی الیکٹروڈ پر مشتمل ہوتا ہے جو کہ ایک الیکٹرولائٹ میں ڈوبی رہتی ہے۔ دونوں نصف سیل ایک وولٹ میٹر اور ایک سوئچ سے دھاتی تار کے ذریعے بیرونی طور پر منسلک رہتے ہیں۔ دونوں نصف سیلوں کے الیکٹرولائٹ اندرونی طور پر ایک سالٹ برج (Salt bridge) کے ذریعے منسلک رہتے ہیں جیسا کہ شکل 3.1 میں دکھایا گیا ہے۔ بعض اوقات دونوں الیکٹروڈ ایک ہی الیکٹرولائٹ محلول میں ڈوبے رہتے ہیں اور اس طرح کے معاملات میں ہمیں سالٹ برج کی ضرورت نہیں ہوتی۔

ہر ایک الیکٹروڈ - الیکٹرولائٹ انٹرفیس پر دھاتی آینوں میں محلول سے دھاتی الیکٹروڈ پر جمع ہونے کا رجحان ہوتا ہے تاکہ اس پر مثبت چارج پیدا ہو سکے۔ ٹھیک اسی وقت الیکٹروڈ کے دھاتی ایٹموں میں یہ رجحان ہوتا ہے کہ وہ آینوں کی شکل میں محلول میں چلے جاتے ہیں اور الیکٹروڈ پر اپنے پیچھے الیکٹران چھوڑ آتے ہیں جس کی وجہ سے اس الیکٹروڈ پر منفی چارج آ جاتا ہے۔ توازن کی حالت میں چارجوں کی علیحدگی ہو جاتی ہے اور دونوں تعاملات کی نوعیت پر انحصار کرتے ہوئے الیکٹروڈ پر محلول کی نسبت میں منفی یا مثبت چارج ہو سکتا ہے۔ الیکٹروڈ اور محلول کے درمیان ایک مضمر فرق پیدا ہو جاتا ہے جسے الیکٹروڈ مضمر (Electrode potential) کہتے ہیں۔ جب نصف سیل میں ملوث تمام اسپشیز (Species) کا ارتکاز ایک اکائی ہو جاتا ہے تو الیکٹروڈ مضمر کو معیاری الیکٹروڈ مضمر (Standard electrode potential) کہا جاتا ہے۔ IUPAC کے مطابق معیاری تحویلی مضمر کو اب معیاری الیکٹروڈ مضمر کہا جاتا ہے۔ گیلوینک سیل میں وہ نصف سیل جس میں تکسید کا عمل ہوتا ہے اسے اینوڈ (Anode) کہتے ہیں اور اس کا مضمر محلول کی نسبت سے منفی ہوتا ہے۔ دوسرا نصف سیل جس میں تحویل کا عمل ہوتا ہے اسے کیتھوڈ (Cathode) کہا جاتا ہے اور اس کا مضمر محلول کی نسبت سے مثبت ہوتا ہے۔ اس طرح دونوں الیکٹروڈ کے درمیان ایک مضمر فرق ہوتا ہے اور جیسے ہی سوئچ آن ہوتا ہے، الیکٹران منفی الیکٹروڈ سے مثبت الیکٹروڈ کی طرف بہنے لگتے ہیں۔ کرنٹ کے بہاؤ کی سمت الیکٹران کے بہاؤ کی سمت کے برعکس ہوتی ہے۔

گیلونیک سیل کے دونوں الیکٹروڈ کے درمیان مضمر فرق سیل مضمر (Cell potential) کہلاتا ہے اور اس کی پیائش وولٹ میں کی جاتی ہے۔ سیل مضمر، کیتھوڈ اور اینوڈ کے الیکٹروڈ مضمر (تحویلی مضمر) کا فرق ہوتا ہے۔ اسے سیل کا برقی محرک قوت (Cell electromotive force) یعنی emf کہتے ہیں۔ جب کہ سیل میں کوئی کرنٹ نہیں بہتا۔ اب یہ قابل قبول کنونش ہے کہ ایک گیلونیک سیل کو ظاہر کرتے وقت ہم اینوڈ کو بائیں طرف اور کیتھوڈ کو دائیں طرف لکھتے ہیں۔ ایک گیلونیک سیل کو عام طور سے دھات اور الیکٹرولائٹ کے درمیان ایک عمودی لائن کھینچ کر اور دو الیکٹرو لائٹ کو اگر وہ سالٹ برج سے منسلک ہیں تو دو عمودی لائن کھینچ کر ظاہر کیا جاتا ہے۔ اس کنونشن کے تحت سیل کا emf مثبت ہوتا ہے اور اسے دائیں طرف کے نصف سیل کے مضمر میں سے بائیں طرف کے نصف سیل کے مضمر کو گھٹا کر ظاہر کیا جاتا ہے۔

$$E_{cell} = E_{right} - E_{left}$$

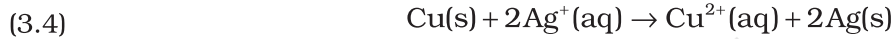
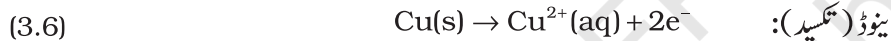
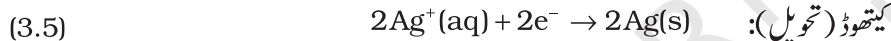
اسے مندرجہ ذیل مثال کے ذریعے سمجھایا گیا ہے:

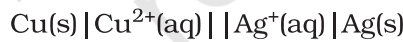
سیل تعامل

$$Cu(s) + 2Ag^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s) \quad (3.4)$$

نصف سیل تعامل

کیتھوڈ (تحویل): $$2Ag^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2Ag(s) \quad (3.5)$$

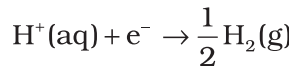
اینوڈ (تکسید): $$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^- \quad (3.6)$$

یہ دیکھا جاسکتا ہے کہ (3.5) اور (3.6) کے حاصل جمع سیل میں ہونے والے کل تعامل (3.4) کو ظاہر کرتا ہے اور سلور الیکٹروڈ کیتھوڈ کی طرح اور کاپر الیکٹروڈ اینوڈ کی طرح کام کرتا ہے۔ سیل کو مندرجہ ذیل طریقے سے ظاہر کیا جاسکتا ہے۔

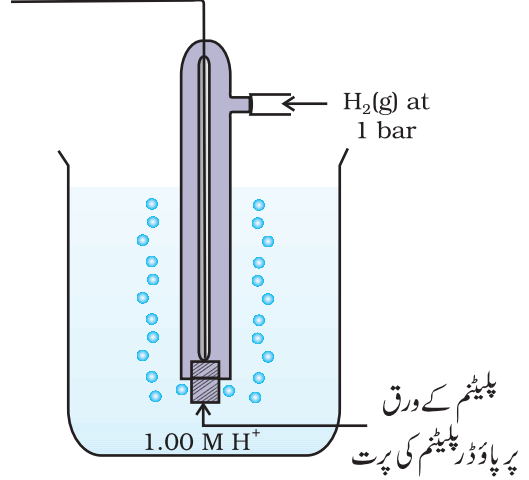
$$Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s)$$

اور ہمارے پاس ہے۔

$$E_{cell} = E_{right} - E_{left} = E_{ag^+|Ag} - E_{Cu^{2+}|Cu} \quad (3.7)$$

3.2.1 الیکٹروڈ مضمر کی پیائش (Measurement of Electrode Potential)

نصف سیل کے مضمر کی پیائش نہیں کی جاسکتی۔ ہم صرف دونوں نصف سیلوں کے مضمر فرق کی پیائش کر سکتے ہیں جو کہ سیل کا emf ہوتا ہے۔ اگر ہم اپنی مرضی سے ایک الیکٹروڈ (نصف سیل) کے مضمر کا انتخاب کرلیں تو اس کی نسبت سے دوسرے کا مضمر معلوم کیا جاسکتا ہے۔ کنونشن کے مطابق نصف سیل جسے معیاری ہائڈروجن الیکٹروڈ کہتے ہیں (شکل 3.3) اور جسے $P_t(s) \mid H_2(g) \mid H^+(aq)$ سے ظاہر کیا جاتا ہے، کا مندرجہ ذیل تعامل کے نظیری سبھی درجۂ حرارت پر صفر مضمر تفویض کیا جاتا ہے۔

$$H^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$$

معیاری ہائڈروجن الیکٹروڈ پلیٹینم الیکٹروڈ پر مشتمل ہوتا ہے جس پر پلیٹینم بیلک کا استر چڑھا ہوتا ہے۔ الیکٹروڈ تیزابی محلول میں ڈوبی رہتی ہے اور اس پر خالص ہائڈروجن گیس کے بلبلے گزارے جاتے ہیں۔ ہائڈروجن کی تکسیدی

اور تحویلی دونوں شکلیں اکائی ارتکاز پر برقرار رکھی جاتی ہیں (شکل3.3)۔ اس سے ظاہر ہوتا ہے کہ ہائڈروجن گیس کا دباؤ 1 bar اور محلول میں ہائڈروجن آین کا ارتکاز اکائی مولر ہوتا ہے۔

شکل 3.3 : معیاری ھائڈروجن الیکٹروڈ

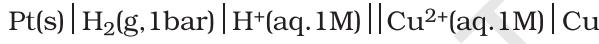
298 K پر سیل کا emf، معیاری ہائڈروجن الیکٹروڈ || دوسرا نصف سیل جسے معیاری ہائڈروجن الیکٹروڈ کو اینوڈ (حوالہ جاتی نصف سیل) اور دوسرے نصف سیل کو کیتھوڈ لے کر بنایا گیا ہے، دوسرے نصف سیل کا تحویلی مضمر ہوتا ہے۔ اگر دائیں طرف کے نصف سیل میں اسپشیز کی تحویلی اور تکسیدی شکلوں کے ارتکاز اکائی ہوں تو سیل مضمر دیتے ہوئے نصف سیل کے معیاری الیکٹروڈ مضمر $E_R^\ominus$ کے مساوی ہوتا ہے۔

$$E^\ominus = E_R^\ominus - E_L^\ominus$$

کیونکہ معیاری ہائڈروجن الیکٹروڈ کا $E_L^\ominus$ صفر ہوتا ہے۔

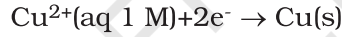
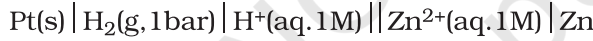
$$E^\ominus = E_R^\ominus - 0 = E_R^\ominus$$

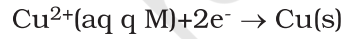
سیل کا ناپا گیا emp ہے

$$Pt(s)|H_2(g,1bar)|H^+(aq.1M)||Cu^{2+}(aq.1M)|Cu$$

کے emf کی پیمائش 0.34 V ہے جو کہ مندرجہ ذیل نصف سیل تعامل کا معیاری مضمر بھی ہے۔

$$Cu^{2+}(aq\ 1\ M)+2e^- \rightarrow Cu(s)$$

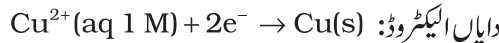
اسی طرح مندرجہ ذیل سیل

$$Pt(s)|H_2(g,1bar)|H^+(aq.1M)||Zn^{2+}(aq.1M)|Zn$$

کے emf کی پیمائش 0.76 V– ہے جو کہ مندرجہ ذیل نصف سیل تعامل کے معیاری مضمر کے نظیری ہے۔

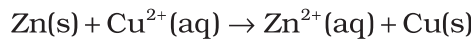
$$Cu^{2+}(aq\ q\ M)+2e^- \rightarrow Cu(s)$$

پہلی حالت میں معیاری الیکٹروڈ مضمر کی مثبت قدر سے یہ ظاہر ہوتا ہے کہ H^+ آینوں کے مقابلے میں Cu^{2+} آینوں کی تحویل آسانی سے ہو جاتی ہے اس کا معکوس عمل نہیں ہوسکتا ہے۔ یعنی مذکورہ بالا معیاری حالات میں ہائڈروجن آین Cu کی تکسید نہیں کر سکتے ہیں (یا متبادل طور پر ہم کہہ سکتے ہیں کہ ہائڈروجن گیس کاپر آینوں کی تحویل کر سکتی ہے)۔ Cu، HCl میں نہیں گھلتا ہے۔ نائٹرک ایسڈ میں نائٹریٹ آینوں کے ذریعے اس کی تکسید ہوتی ہے نہ کہ ہائڈروجن آینوں کے ذریعے۔ دوسری حالت میں معیاری الیکٹروڈ مضمر کی منفی قدر اس بات کی طرف اشارہ کرتی ہے کہ ہائڈروجن آین زنک کی تکسید کر سکتے ہیں (یا زنک ہائڈروجن آینوں کی تحویل کر سکتا ہے)۔

اس کنونشن کے ضمن میں، شکل 3.1 میں ڈینیل سیل کے لیے نصف تعامل کو مندرجہ ذیل طریقے سے لکھا جاسکتا ہے۔

بایاں الیکٹروڈ: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq\ 1\ M) + 2e^-$

دایاں الیکٹروڈ: $Cu^{2+}(aq\ 1\ M) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

سیل کا کل تعامل مذکورہ بالا دونوں تعاملات کا حاصل جمع ہوتا ہے اور ہمیں مندرجہ ذیل تعامل حاصل ہوتا ہے۔

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

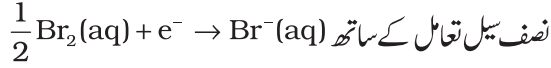
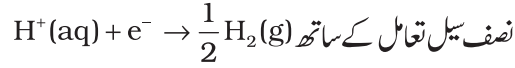
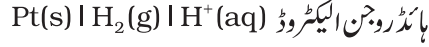
سیل کا emf $E^{\ominus}_{cell} = E^{\ominus}_{R} - E^{\ominus}_{L}$

$= 0.34 V -(-0.76) V = 1.10 V$

بعض اوقات پلیٹینم اور سونا جیسی دھاتیں غیر عامل (Inert) الیکٹروڈ کی شکل میں استعمال کی جاتی ہیں۔ یہ تعامل میں حصہ نہیں لیتی ہیں لیکن تکسیدی یا تحویلی تعاملات اور الیکٹرانوں کے ایصال کے لیے اپنی سطح فراہم کرتی ہیں۔ مثال کے طور پر مندرجہ ذیل نصف سیلوں میں Pt کا استعمال کیا جاتا ہے۔

ہائڈروجن الیکٹروڈ $Pt(s) | H_2(g) | H^+(aq)$

نصف سیل تعامل کے ساتھ $H^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g)$

برومین الیکٹروڈ $Pt(s) | Br_2(aq) | Br^-(aq)$

نصف سیل تعامل کے ساتھ $\frac{1}{2} Br_2(aq) + e^- \rightarrow Br^-(aq)$

معیاری الیکٹروڈ مضمر بہت اہم ہیں اور ہم ان سے متعدد اہم اطلاعات حاصل کر سکتے ہیں۔ چند نصف سیل تحویلی تعاملات کے لیے معیاری الیکٹروڈ مضمر جدول 3.1 میں دیے گئے ہیں۔ اگر کسی الیکٹروڈ کا معیاری الیکٹروڈ مضمر صفر سے زیادہ ہے تو اس کی تحویل شدہ شکل ہائڈروجن گیس کے مقابلے میں زیادہ مستحکم ہوتی ہے۔ اسی طرح اگر معیاری الیکٹروڈ مضمر منفی ہے تو اسپشیز کی تحویل شدہ شکل کے مقابلے میں ہائڈروجن گیس زیادہ مستحکم ہوگی۔ یہ دیکھا جاسکتا ہے کہ فلورین کا معیاری الیکٹروڈ مضمر جدول میں سب سے زیادہ ہے جس سے معلوم ہوتا ہے کہ فلورین گیس (F_2) میں، فلورائڈ آینوں میں تحویل ہونے کا رجحان سب سے زیادہ ہوتا ہے لہٰذا فلورین گیس سب سے طاقتور تکسیدی ایجنٹ ہے اور فلورائڈ آین کمزور ترین تحویلی ایجنٹ ہیں۔ لیتھیم کا الیکٹروڈ مضمر سب سے کم ہے اس کا مطلب ہے کہ لیتھیم آین کمزور ترین تکسیدی ایجنٹ ہیں جبکہ لیتھیم دھات آبی محلولوں میں سب سے طاقتور تحویلی ایجنٹ ہے۔ یہ بھی دیکھا جاسکتا ہے کہ جب ہم جدول 3.1 میں اوپر سے نیچے کی طرف چلتے ہیں تو معیاری الیکٹروڈ مضمر کم ہوتا جاتا ہے اور اس کمی کے ساتھ تعامل کے بائیں طرف کی اسپشیز کی تکسیدی استطاعت میں کمی آتی ہے اور دائیں طرف کی اسپشیز کی تحویلی استطاعت میں اضافہ ہوتا ہے۔ محلولوں کی pH حل پذیر حاصل ضرب، توازن مستقلہ اور دیگر حرحرکیاتی خصوصیات کے تعین نیز پوٹینشو میٹرک ٹائٹریشن (Potentiometric titration) میں برق کیمیائی سیلوں کا بڑے پیمانے پر استعمال کیا جاتا ہے۔

متن پر مبنی سوالات

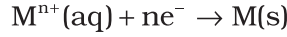
3.1 نظام $Mg^{2+} | Mg$ کے معیاری الیکٹروڈ مضمر کا تعین آپ کس طرح کریں گے؟

3.2 کیا آپ زنک کے برتن میں کاپر سلفیٹ کا محلول رکھ سکتے ہیں؟

3.3 معیاری الیکٹروڈ مضمر جدول کا معائنہ کیجیے اور کوئی ایسی تین اشیا کے نام بتائیے جو مناسب حالات میں فیرس آینوں کے تکسید کر سکتی ہیں۔

3.3 نیرنسٹ مساوات (Nernst Equation)

گذشتہ سیکشن میں ہم نے جانا ہے کہ الیکٹروڈ تعامل میں ملوث تمام اسپشیز کا ارتکاز اکائی ہے۔ضروری نہیں کہ یہ ہمیشہ درست ہو۔ نیرنسٹ نے دکھایا کہ الیکٹروڈ تعامل

$$M^{n+}(aq) + ne^- \rightarrow M(s)$$

کے لیے معیاری ہائڈروجن الیکٹروڈ کی نسبت سے کسی بھی ارتکاز پر الیکٹروڈ مضمر مندرجہ ذیل طریقے سے ظاہر کیا جا سکتا ہے:

$$E_{(M^{n+}/M)} = E_{(M^{n+}/M)} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M]}{[M^{n+}]}$$

لیکن ٹھوس M کا ارتکاز اکائی لیا جاتا ہے، تب

$$E_{(M^{n+}/M)} = E_{(M^{n+}/M)} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M]}{[M^{n+}]} \qquad (3.8)$$

$E_{(M^{n+}/M)}$ کی تعریف پہلے ہی بیان کی جا چکی ہے۔ R گیس مستقلہ ($8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1}$) ہے۔ F فیراڈ مستقلہ ($96487\ C\ mol^{-1}$) ہے۔ T کیلون میں درجہ حرارت ہے اور $[M^{n+}]$ اسپشیز M^{n+} کا ارتکاز ہے۔

ڈینئل سیل میں، Cu^{2+} اور Zn^{2+} آینوں کے کسی بھی ارتکاز کے لئے ہم لکھتے ہیں۔

کیتھوڈ کے لئے:

$$E_{(Cu^{2+}/Cu)} = E_{(Cu^{2+}/Cu)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Cu^{2+}(aq)]} \qquad (3.9)$$

اینوڈ کے لئے:

$$E_{(Zn^{2+}/Zn)} = E_{(Zn^{2+}/Zn)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Zn^{2+}(aq)]} \qquad (3.10)$$

سیل مضمر، $E_{(cell)} = E_{(Cu^{2+}/Cu)} - E_{(Zn^{2+}/Zn)}$

$$= E^{\ominus}_{(Cu^{2+}/Cu)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Cu^{2+}(aq)]} - E_{(Zn^{2+}/Zn)} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Zn^{2+}(aq)]}$$

$$= E_{(Cu^{2+}/Cu)} - E_{(Zn^{2+}/Zn)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Cu^{2+}(aq)]} - \ln \frac{1}{[Zn^{2+}(aq)]}$$

$$E_{(cell)} = E_{(cell)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \qquad (3.11)$$

یہ دیکھا جا سکتا ہے کہ $E_{(cell)}$ کا انحصار Cu^{2+} اور Zn^{2+} دونوں آینوں پر ہوتا ہے۔ یہ Cu^{2+} آینوں کا ارتکاز بڑھانے پر بڑھتا ہے اور Zn^{2+} آینوں کا ارتکاز بڑھانے پر گھٹتا ہے۔

مساوات (3.11) میں طبعی لوگارتم کو اساس 10 میں تبدیل کرنے پر اور R، F کی قدروں کو رکھنے پر اور $T = 298\ K$ پر یہ مساوات ہو جاتی ہے:

$$E_{(cell)} = E_{(cell)} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \qquad (3.12)$$

ہمیں دونوں الیکٹروڈ کے لیے الیکٹرانوں کی یکساں تعداد (n) کا استعمال کرنا چاہئے اس طرح مندرجہ ذیل سیل

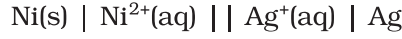
جدول 3.1 298 K پر معیاری الیکٹروڈ مضمر

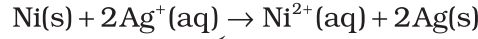
آئنی آبی اسپیشیز کی شکل میں موجود ہیں اور پانی رقیق حالت میں ہے؛ ٹھوس اور گیس اشیا کو s اور g سے دکھایا گیا ہے۔

تعامل (تکسیدی شکل + ne^-		→ تحویلی شکل)	$E^\ominus$/V
تکسیدی ایجنٹ کی بڑھتی ہوئی شدت ↑	$F_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2F^-$	2.87
	$Co^{3+} + e^-$	$\rightarrow Co^{2+}$	1.81
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow 2H_2O$	1.78
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
	$Au^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Au(s)$	1.40
	$Cl_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2Cl^-$	1.36
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	$\rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow 2H_2O$	1.23
	$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
	$Br_2 + 2e^-$	$\rightarrow 2Br^-$	1.09
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$	$\rightarrow NO(g) + 2H_2O$	0.97
	$2Hg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Hg_2^{2+}$	0.92
	$Ag^+ + e^-$	$\rightarrow Ag(s)$	0.80
	$Fe^{3+} + e^-$	$\rightarrow Fe^{2+}$	0.77
	$O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2O_2$	0.68
	$I_2 + 2e^-$	$\rightarrow 2I^-$	0.54
	$Cu^+ + e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	0.52
	$Cu^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	0.34
	$AgCl(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + Cl^-$	0.22
	$AgBr(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + Br^-$	0.10
	$2H^+ + 2e^-$	**$\rightarrow H_2(g)$**	**0.00**
	$Pb^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Pb(s)$	–0.13
	$Sn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Sn(s)$	–0.14
	$Ni^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ni(s)$	–0.25
	$Fe^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Fe(s)$	–0.44
	$Cr^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Cr(s)$	–0.74
	$Zn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Zn(s)$	–0.76
	$2H_2O + 2e^-$	$\rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	–0.83
	$Al^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Al(s)$	–1.66
	$Mg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Mg(s)$	–2.36
	$Na^+ + e^-$	$\rightarrow Na(s)$	–2.71
	$Ca^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ca(s)$	–2.87
	$K^+ + e^-$	$\rightarrow K(s)$	–2.93
تحویلی ایجنٹ کی گھٹتی ہوئی شدت ↓	$Li^+ + e^-$	$\rightarrow Li(s)$	–3.05

1۔ منفی $E^\ominus$ کا مطلب ہے کہ ریڈاکس جفتہ H^+/H_2 جفتہ کے مقابلے طاقتور تحویلی ایجنٹ ہے۔

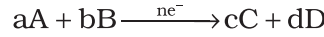
2۔ مثبت $E^\ominus$ کا مطلب ہے کہ ریڈاکس جفتہ H^+/H_2 جفتہ کے مقابلے کمزور تحویلی ایجنٹ ہے۔

$$Ni(s) \mid Ni^{2+}(aq) \mid\mid Ag^{+}(aq) \mid Ag$$

کے لیے سیل تعامل مندرجہ ذیل ہے۔

$$Ni(s) + 2Ag^{+}(aq) \rightarrow Ni^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

نیرنسٹ مساوات مندرجہ ذیل طریقے سے لکھی جاسکتی ہے:

$$E_{(cell)} = E_{(cell)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Ni^{2+}]}{[Ag^{2+}]}$$

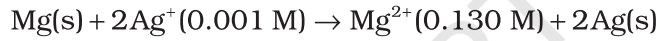
اور ایک عمومی برق کیمیائی تعامل

$$aA + bB \xrightarrow{ne^{-}} cC + dD$$

کے لیے نیرنسٹ مساوات کو مندرجہ ذیل طریقے سے لکھا جاسکتا ہے۔

$$E_{(cell)} = E_{(cell)} = E_{(cell)} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$= E_{(cell)} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^{c}[D]^{d}}{[A]^{a}[B]^{b}} \quad (3.13)$$

مثال 3.1 اس سیل کو ظاہر کیجیے جس میں مندرجہ ذیل تعامل ہوتا ہے:

$$Mg(s) + 2Ag^{+}(0.001\ M) \rightarrow Mg^{2+}(0.130\ M) + 2Ag(s)$$

اگر $E_{(cell)} = 3.17\ V$ ہے تو اس کا $E_{(cell)}$ معلوم کیجیے۔

حل سیل کو مندرجہ ذیل طریقے سے لکھا جاسکتا ہے

$$Mg / Mg^{2+}(0.130\ M) \mid\mid Ag^{+}(0.0001\ M) \mid Ag$$

$$E_{(cell)} = E_{(cell)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Mg^{2+}]}{[Ag^{+}]^{2}}$$

$$= 3.17V - \frac{0.059V}{2} \log \frac{0.130}{(0.0001)^{2}}$$

$$= 3.17\ V - 0.21\ V = 2.96\ V$$

3.3.1 نیرنسٹ مساوات سے توازن مستقلہ (Equilibrium Constant from Nernst Equation)

اگر ڈینیل سیل (شکل 3.1) میں سرکٹ بند کردیا جائے تو ہم نوٹ کرتے ہیں کہ مندرجہ ذیل تعامل

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \quad (3.1)$$

ہوتا ہے اور وقت گزرنے کے ساتھ ساتھ Zn^{2+} آینوں کے ارتکاز میں اضافہ ہوتا جاتا ہے جبکہ Cu^{2+} آینوں کا ارتکاز کم ہو جاتا ہے۔ اس وقت وولٹ میٹر میں سیل کا وولٹیج گھٹتا جاتا ہے۔ کچھ دیر کے بعد ہم دیکھیں گے کہ Cu^{2+} اور Zn^{2+} آینوں کے ارتکاز میں کوئی تبدیلی نہیں آئی اور اس وقت وولٹ میٹر کی ریڈنگ صفر ہوتی ہے۔ اس سے معلوم ہوتا ہے کہ توازن قائم ہو چکا ہے۔ اس صورت میں نیرنسٹ مساوات کو مندرجہ ذیل طریقے سے لکھا جاسکتا ہے:

$$E_{(cell)} = 0 = E_{(cell)} - \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$\text{or} \quad E_{(cell)} = \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

لیکن توازن کی حالت میں

تعامل 3.1 کے لئے $\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = K_c$

اور T = 298 K پر مذکورہ بالا مساوات کومندرجہ ذیل طریقے سے لکھا جاسکتا ہے

$$E_{(cell)} = \frac{0.059\ V}{2} \log K_c = 1.1\ V \qquad (E_{(cell)} = 1.1\ V)$$

$$\log K_C = \frac{(1.1\ V \times 2)}{0.059\ V} = 37.288$$

$$K_C = 2 \quad 10^{37} \text{ at } \ 298K$$

عمومی طور پر

$$E_{(cell)} = \frac{2.303\ RT}{nF} \log K_C \qquad (3.14)$$

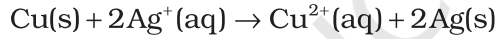
اس طرح مساوات (3.14) اس سیل کے معیاری الیکٹروڈ مضمر اور توازن مستقلہ کے درمیان تعلق کو ظاہر کرتی ہے جس میں یہ تعامل ہورہا ہے۔ اس طرح تعامل کے لیے توازن مستقلہ کی تحسیب جسے کسی اور طریقے سے نہیں ناپا جاسکتا سیل کے نظیری -E قدر سے کی جاسکتی ہے۔

مثال 3.2

مندرجہ ذیل تعامل کے لیے توازن مستقلہ کی تحسیب کیجیے۔

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

$$E_{(cell)} = 0.46\ V$$

حل

$$E_{(cell)} = \frac{0.059V}{2} \log K_C = 0.46\ V$$

$$\log K_C = \frac{0.46\ V \times 2}{0.059\ V} = 15.6$$

$$\log K_C = 3.92 \quad 10^{15}$$

3.3.2 برق کیمیائی سیل اور تعامل کی گبس توانائی (Electrochemical Cell and Gibbs Energy of the Reaction)

ایک سیکنڈ میں کیا گیا برقی کام گزرنے والے کل چارج اور برقی مضمر کے حاصل ضرب کے مساوی ہوتا ہے۔ اگر ہم کسی گیلونیک سیل سے زیادہ سے زیادہ کام لینا چاہتے ہیں تو چارج کو رجعتی طریقے سے گزارنا ہوگا۔ گیلونیک سیل کے ذریعہ کیا گیا رجعتی کام (Reversible work) اس کی گبس توانائی میں ہونے والی کمی کے برابر ہوتا ہے۔ اگر E سیل کا emf ہے اور nF گزرنے والے چارج کی مقدار ہے نیز $\Delta_r G$ تعامل کی گبس توانائی ہے تو

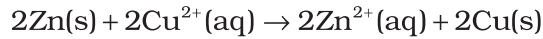
$$\Delta_r G = -nFE_{(cell)} \qquad (3.15)$$

یہ یاد رکھنے کی بات ہے کہ $E_{(cell)}$ ایک جامع پیرامیٹر ہے لیکن $\Delta_r G$ ایک شدید حرحرکیاتی (Thermodynamic) خصوصیت ہے اور اس کی قدر n پر منحصر ہوتی ہے۔ اس طرح اگر ہم تعامل کو لکھتے ہیں:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \quad (3.1)$$

$$\Delta_r G = -2FE_{(cell)}$$

لیکن جب ہم تعامل کو یوں لکھتے ہیں

$$2Zn(s) + 2Cu^{2+}(aq) \rightarrow 2Zn^{2+}(aq) + 2Cu(s)$$

$$\Delta_r G = -2FE_{(cell)}$$

اگر تعامل کرنے والی تمام اسپیشیز کا ارتکاز ایک اکائی ہے تب

$$E_{(cell)} = E_{(cell)}$$

اور ہم پاتے ہیں کہ

$$\Delta_r G^{\ominus} = -nFE_{(cell)} \quad (3.16)$$

اس طرح $E^{\ominus}_{(cell)}$ کی پیائش سے ہم ایک اہم حرحرکیاتی مقدار $\Delta_r G^{\ominus}$ حاصل کرسکتے ہیں جسے تعامل کی معیاری گیس توانائی کہتے ہیں۔

$$\Delta_r G^{\ominus} = -RT \ln K$$

مثال 3.3

ڈینیل سیل کا معیاری الیکٹروڈ مضمر 1.1 V ہے۔ تعامل کے لیے معیاری گیس توانائی کی تحسیب کیجیے۔

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

حل

$$\Delta_r G^{\ominus} = -nFE_{(cell)}$$

مندرجہ بالا مساوات میں n کی قدر 2 ہے $F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$ اور $E_{(cell)} = 1.1 \text{ V}$

لہٰذا $\Delta_r G^{\ominus} = -2 \times 1.1 \text{ V} \times 96487 \text{ C mol}^{-1}$

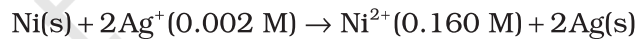
$= -21227 \text{ J mol}^{-1}$

$= -21.227 \text{ kJ mol}^{-1}$

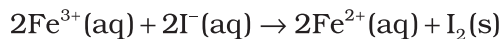
متن پر مبنی سوالات

3.4 ہائڈروجن الیکٹروڈ کا مضمر معلوم کیجیے جو اسے محلول کے تماس میں ہے جس کا pH 10 ہے۔

3.5 اس سیل کا emf معلوم کیجیے جس میں مندرجہ ذیل تعامل ہوتا ہے۔

$$Ni(s) + 2Ag^{+}(0.002 \text{ M}) \rightarrow Ni^{2+}(0.160 \text{ M}) + 2Ag(s)$$

دیا ہوا ہے کہ $E_{(cell)} = 1.05 \text{ V}$

3.6 ایک سیل میں مندرجہ ذیل تعامل ہوتا ہے:

$$2Fe^{3+}(aq) + 2I^{-}(aq) \rightarrow 2Fe^{2+}(aq) + I_2(s)$$

298 K پر سیل کے لئے $E^{\ominus}_{(cell)} = 0.236 \text{ V}$

سیل تعامل کی معیاری گیس توانائی اور توازن مستقلہ معلوم کیجیے۔

3.4 الیکٹرولائٹک محلولوں کی ایصالیت (Conductance of Electrolytic Solutions)

الیکٹرولائٹک محلولوں میں برقی ایصالیت پر غور کرنے سے پہلے ضروری ہے کہ کچھ اصطلاحات کی تعریف بیان کر دی جائے۔ برقی مزاحمت کو علامت R سے ظاہر کیا جاتا ہے اور اس کی پیمائش اوم (Ω) میں کی جاتی ہے جو کہ SI اکائیوں میں $(kg\ m^2)/(s^3\ A^2)$ کے مساوی ہے۔ اسے وہیٹ اسٹون برج (Wheatstone bridge) کی مدد سے ناپا جاسکتا ہے جس کا مطالعہ آپ فزکس میں کر چکے ہیں۔ کسی بھی شے کی برقی مزاحمت اس کی لمبائی l کے سیدھے تناسب میں ہوتی ہے اور اس کے کراس سیکشن کے رقبہ کے معکوس تناسب میں ہوتی ہے۔

$$R \propto \frac{l}{A} \quad \text{یا} \quad R = \rho \frac{l}{A} \tag{3.17}$$

تناسب کا مستقلہ ρ (یونانی، rho) مزاحمیت (Resistivity) کہلاتا ہے اس کی SI اکائی اوم میٹر (Ωm) ہے اور اس کا ذیلی صنف اوم سینٹی میٹر (Ω cm) بھی عام طور سے استعمال میں لایا جاتا ہے۔ IUPAC نے اصطلاح مزاحمیت کو نوعی مزاحمیت (Specific resistance) پر فوقیت دی ہے لہٰذا باقی کتاب میں ہم مزاحمیت اصطلاح کا ہی استعمال کریں گے۔ طبیعی اعتبار سے کسی شے کی مزاحمیت وہ مزاحمت ہے جبکہ شے کی لمبائی 1 میٹر اور اس کے کراس سیکشن کا رقبہ ایک مربع میٹر ہے۔ یہ دیکھا جاسکتا ہے کہ

$$1\ \Omega\ m = 100\ \Omega\ cm \quad \text{یا} \quad 1\ \Omega\ cm = 0.01\ \Omega\ m$$

مزاحمت R کا معکوس ایصالیت G کہلاتا ہے اور اس طرح

$$G = \frac{1}{R} = \frac{A}{\rho l} = \kappa \frac{A}{l} \tag{3.18}$$

ایصالیت کی SI اکائی سیمنس (Siemens) ہے جسے علامت 'S' سے ظاہر کیا جاتا ہے اور یہ ohm^{-1} (جسے mho بھی کہتے ہیں) کے مساوی ہوتی ہے۔ مزاحمیت کا معکوس ایصالیت کہلاتا ہے اور اسے علامت κ (یونانی، Kappa) سے ظاہر کیا جاتا ہے۔ IUPAC نے اصطلاح ایصالیت کی نوعی ایصالیت پر فوقیت دی ہے۔ لہٰذا ہم آئندہ کتاب میں صرف ایصالیت اصطلاح کا ہی استعمال کریں گے۔ ایصالیت کی SI اکائیاں Sm^{-1} ہیں، لیکن عام طور سے κ کو Sm^{-1} میں ظاہر کیا جاتا ہے۔ Sm^{-1} میں کسی شے کی ایصالیت اس کی وہ موصلیت (Conductance) ہے جب اس کی لمبائی 1 میٹر اور کراس سیکشن کا رقبہ $1m^2$ ہو۔ یہ بھی نوٹ کیا جاسکتا ہے کہ $1S\ m^{-1} = 100\ Sm^{-1}$۔

جدول 3.2 سے یہ دیکھا جاسکتا ہے کہ ایصالیت کی قدر ایک وسیع رینج میں تبدیل ہوتی ہے اور اس کا انحصار شے کی نوعیت پر ہوتا ہے۔ اس کا انحصار اس درجۂ حرارت اور دباؤ پر بھی ہوتا ہے جس پر پیمائش کی جاتی ہے۔ ایصالیت کی بنیاد پر مادوں کی درجہ بندی موصل (Conductor)، حاجز (Insulator) اور نیم موصل (Semiconductor) کے تحت کی گئی ہے۔ دھاتیں اور ان کی بھرت (Alloys) کی ایصالیت بہت زیادہ ہوتی ہے اور انہیں موصل کہا جاتا ہے۔ کاربن بلیک اور گریفائٹ جیسی غیر دھاتیں اور کچھ نامیاتی پالیمر * بھی برقی موصل ہیں۔ کانچ، سیرمیک جیسی اشیا کی ایصالیت بہت کم ہوتی ہے اس لیے انہیں حاجز کہا جاتا ہے۔ سلیکان، Doped silicon اور گیلیم آرسینائڈ جیسی اشیا کی ایصالیت موصل اور حاجز کے درمیان ہوتی ہے اور یہ نیم موصل کہلاتے ہیں اور اہم الیکٹرانک مادے ہیں۔ کچھ مادے سپر کنڈکٹر (Super Conductor) کہلاتے ہیں، تعریف کے مطابق ان کی مزاحمیت صفر ہوتی ہے۔ پہلے صرف دھاتیں اور ان کی بھرت ہی بہت کم درجۂ حرارت (0 سے 15 K) پر سپر

کنڈکٹر کے طور پر جانی جاتی تھیں لیکن آج کل متعدد سیریمک مادے اور آمیزش آکسائڈ بھی دریافت ہو چکے ہیں جو 150 K کے اونچے درجۂ حرارت پر سپر کنڈکٹر ہوتے ہیں۔

جدول 3.2: 298.15 K پر کچھ منتخب مادوں کے لیے ایصالیت کی قدریں

مادہ	ایصالیت Sm^{-1}	مادہ	ایصالیت Sm^{-1}
موصل		**آبی محلول**	
سوڈیم	2.110^{3}	خالص پانی	3.510^{3}
کاپر	5.910^{3}	0.1 M HCl	3.91
سلفر	6.210^{3}	0.01 M KCl	0.14
گولڈ	4.510^{3}	0.01 M NaCl	0.12
آئرن	1.010^{3}	0.1 M HAc	0.047
گریفائٹ	1.210	0.01 M HAc	0.016
حاجز		**نیم موصل**	
کانچ	1.010^{-16}	CuO	1.10^{-7}
ٹیفلان	1.010^{-18}	Si	1.510^{-2}
		Ge	2.0

دھاتوں میں برقی ایصالیت دھاتی یا الیکٹرانی ایصالیت کہلاتی ہے جو کہ الیکٹرانوں کی حرکت کی وجہ سے ہوتی ہے۔ الیکٹرانی ایصالیت کا انحصار مندرجہ ذیل پر ہوتا ہے۔

(i) دھات کی نوعیت اور اس کی ساخت

(ii) فی ایٹم گرفت الیکٹرانوں کی تعداد

(iii) درجۂ حرارت (یہ درجۂ حرارت میں اضافہ کے ساتھ گھٹتی ہے)

جب الیکٹران ایک سرے سے داخل ہوتے ہیں اور دوسرے سرے سے گزر جاتے ہیں تو دھاتی موصل کی ترکیب میں تبدیلی نہیں آتی۔ نیم موصلوں میں ایصالیت کا میکانزم زیادہ پیچیدہ ہے۔

ہم پہلے ہی جانتے ہیں (جماعت XI، اکائی 7) کہ بہت زیادہ خالص پانی میں بھی ہائڈروجن اور ہائڈراکسل آینوں کی بہت قلیل مقدار ($\sim 10^{-7}$ M) موجود ہوتی ہے جس کی وجہ سے اس کی ایصالیت بہت کم ہوتی ہے × 3.5)

* 1977 میں MacDiarmid، Heeger اور Shirakawa نے دریافت کیا کہ جب ایسیٹلین گیس کو آیوڈین کے بخارات کی زد میں رکھا جاتا ھے تو اس کی پالیمر سازی کے نتیجے میں ایك پالیمر تشکیل پاتا ھے جسے پالی ایسیٹیلس کھتے ھیں۔ یہ دھاتی چمك اور ایصالیت جیسی خصوصیات جیسے دھاتی چمك اورموصلیت کو حاصل کرلیتا ھے۔ اس وقت سے متعدد نامیاتی ایصالی پالیمر بنائے جانے لگے جیسے کہ پالی اینیلین، پالی پائررول اور پالی تھایوفین۔ یہ نامیاتی پولیمر جن کی خصوصیات دھات جیسی ھوتی ھیں، مکمل طور پرکاربن، ھائڈروجن اور بعض اوقات نائٹروجن آکسیجن یا سلفرسے مل کر بنے ھونے کی وجہ سے عام دھاتوں کے مقابلے بھت زیادہ ھلکی ھوتی ھیں۔ اور کم وزنی بیٹریاں بنانے میں استعمال ھوسکتی ھیں۔اس کے علاوہ ان میں پولیمر جیسی میکنیکل خصوصیات جیسے کہ لچك ھوتی ھے تاکہ ان سے ٹرانسسٹر جیسے الیکٹرانك آلات بنائے جاسکیں جوپلاسٹك شیٹ کی طرح موڑے جاسکتے ھیں۔ ایصالی پالیمر کی کھوج کے لیے MacDiarmid، Heeger اور Shirakawa کو 2000 میں کیمسٹری کے نوبل انعام سے نوازا گیا۔

10^{-5} S m^{-1})۔ جب پانی میں الیکٹرولائٹ ملائے جاتے ہیں تو وہ اپنے آین محلول کو فراہم کرتے ہیں جس کی وجہ سے اس کی ایصالیت میں اضافہ ہو جاتا ہے۔ محلول میں آینوں کی موجودگی کی وجہ سے برقی ایصالیت الیکٹرولائٹک یا آینی ایصالیت کہلاتی ہے۔ الیکٹرولائٹک (آینی) ایصالیت کا انحصار مندرجہ ذیل پر ہوتا ہے۔

(i) ملائے گئے الیکٹرولائٹ کی فطرت

(ii) پیدا ہونے والے آینوں کا سائز اور ان کی تحلیل

(iii) محلل کی فطرت اور اس کی لزوجت (Viscosity)

(iv) الیکٹرولائٹ کا ارتکاز

(v) درجۂ حرارت (درجۂ حرارت میں اضافہ کے ساتھ یہ بڑھتی ہے)

3.4.1 آینی محلولوں کی ایصالیت کی پیمائش (Measurement of the Conductivity of Ionic Solutions)

ہم جانتے ہیں کہ نامعلوم مزاحمت کو وہیٹ اسٹون برج کی مدد سے معلوم کیا جاسکتا ہے۔ پھر بھی ایک آینی محلول کی مزاحمت کی پیمائش میں ہمیں دو مسئلے درپیش ہوتے ہیں۔ پہلا یہ کہ DC (Direct Current) گزارنے پر محلول کی ترکیب تبدیل ہو جاتی ہے۔ دوسرا یہ کہ محلول کو ٹھوس موصل یا دھاتی تار جیسے برج سے منسلک نہیں کیا جاسکتا۔ پہلے مسئلے کو پاور کے AC (Alternating Current) ماخذ کا استعمال کرکے حل کیا جاتا ہے۔ دوسرے مسئلے کو ایک مخصوص ڈیزائن کیے ہوئے برتن (ایصالیت سیل) کا استعمال کرکے حل کیا جاتا ہے۔ یہ سیل کئی ڈیزائنوں میں دستیاب ہیں۔ ان میں سے دو سادہ ڈیزائن شکل 3.4 میں دکھائے گئے ہیں۔

شکل 3.4: دو مختلف قسم کے ایصالی سیل

بنیادی طور پر یہ پلیٹینم کی دو الیکٹروڈوں پر مشتمل ہوتے ہیں جن پر پلیٹینم بلیک کا لیپ چڑھا ہوتا ہے (مہین دھاتی Pt الیکٹروڈ پر برق کیمیائی طور پر چڑھایا جاتا ہے)۔ ان کے کراس سیکشن کا رقبہ 'A' ہوتا ہے اور یہ ایک دوسرے سے 'l' فاصلے پر ہوتے ہیں۔ اس طرح ان الیکٹروڈ کے درمیان کا محلول ایک 'l' لمبائی اور 'A' کراس سیکشن کے رقبہ والا کالم ہوتا ہے۔ محلول کے اس کالم کی مزاحمت کو مندرجہ ذیل مساوات کے ذریعہ ظاہر کیا جاتا ہے۔

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{1}{\kappa A} \tag{3.17}$$

مقدار l/A کو سیل مستقلہ کہتے ہیں اور اسے علامت *G سے ظاہر کرتے ہیں۔ یہ الیکٹروڈوں کے درمیان کے فاصلے اور ان کے کراس سیکشن کے رقبے پر منحصر ہوتی ہے۔ اس کے ابعاد $length^{-1}$ ہے اور اگر l اور A معلوم ہے تو اس کی تحسیب کی جاسکتی ہے۔ l اور A کی پیمائش میں نہ صرف سہولت کا فقدان ہے بلکہ اس میں عدم یقینی بھی

ہے۔سیل مستقلہ کو عام طور سے پہلے سے معلوم ایصالیت والے محلول پر مشتمل سیل کی مزاحمت کی پیمائش کرکے معلوم کیا جاتا ہے۔ اس مقصد کے لیے ہم عام طور سے KCl محلول کا استعمال کرتے ہیں جس کی ایصالیت مختلف ارتکاز اور درجۂ ہائے حرارت پر بالکل صحیح معلوم ہے (جدول 3.3)۔سیل مستقلہ *G کو مندرجہ ذیل مساوات کے ذریعہ ظاہر کیا جاتا ہے۔

$$G^* = \frac{l}{A} = Rt \qquad (3.18)$$

جدول 3.3 298.15 K پر KCl محلول کی ایصالیت اور مولر ایصالیت

مولاریت/ ارتکاز		ایصالیت		مولر ایصالیت	
mol L^{-1}	mol m^{-3}	S cm^{-1}	S m^{-1}	S cm^2 mol^{-1}	S m^2 mol^{-1}
1.000	1000	0.1113	11.13	111.3	111.310^{-4}
0.100	100.0	0.0129	1.29	129.0	129.010^{-4}
0.010	10.00	0.00141	0.141	141.0	141.010^{-4}

ایک مرتبہ سیل مستقلہ معلوم ہونے پر ہم اس کا استعمال کسی بھی محلول کی مزاحمت یا ایصالیت کی پیمائش میں کر سکتے ہیں۔مزاحمت کی پیمائش کا سیٹ اپ شکل 3.5 میں دکھایا گیا ہے۔

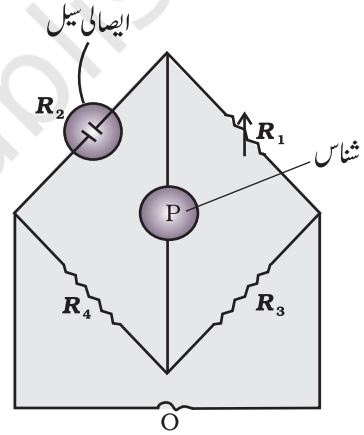
اس میں دو مزاحمتیں R_3 اور R_4 ایک متغیر مزاحمت R_1 اور نامعلوم مزاحمت R_2 کا ایصالی سیل ہوتا ہے۔وہیٹ اسٹون کا ایک اہتزاز کار O (ایک AC ماخذ جس کی سرعت 550 سے 5000 چکر فی سیکنڈ) سے سپلائی دی جاتی ہے۔P ایک مناسب شناس (Detector) (ایک ہیڈفون یا کوئی اور الیکٹرانک آلہ) ہے اور جب شناس میں کوئی برقی رو نہیں بہتی ہے تو برج متوازن ہوتا ہے۔ان حالات میں

$$\text{نامعلوم مزاحمت } R_2 = \frac{R_1 R_4}{R_3} \qquad (3.19)$$

شکل 3.5: کسی الیکٹرولائٹ کے محلول کی مزاحمت کی پیمائش کے لیے انتظام

آج کل سستے ایصالی میٹر دستیاب ہیں جو کہ ایصالی سیل میں محلول کی مزاحمیت یا ایصالیت کو سیدھے ہی پڑھ لیتے ہیں۔سیل مستقلہ اور محلول کی مزاحمت معلوم ہونے پر محلول کی ایصالیت کا تعین مندرجہ ذیل مساوات کے ذریعے کیا جاتا ہے۔

$$\kappa = \frac{\text{سیل مستقلہ}}{R} = \frac{G^*}{R} \qquad (3.20)$$

کسی دیے ہوئے درجۂ حرارت پر اور ایک ہی محلل میں مختلف الیکٹرولائٹ کے محلول کی ایصالیت مختلف ہوتی ہے۔اس کی وجہ ہے ان آینوں کا سائز اور چارج جس میں الیکٹرولائٹ تحلیل ہوتے ہیں، آینوں کا ارتکاز اور مضمر ڈھلان (Potential gradient)۔ لہٰذا یہ ضروری ہو جاتا ہے کہ طبعی اعتبار سے بامعنی مقدار کی تعریف بیان کی جائے جسے مولر ایصالیت (Molar conductivity) کہتے ہیں۔اسے علامت Λ_m (یونانی، Lambda) سے ظاہر کرتے ہیں۔محلول کی ایصالیت سے اس کا تعلق مندرجہ ذیل مساوات کے ذریعہ ظاہر کیا جاتا ہے۔

$$\text{مولر ایصالیت} = \Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (3.21)$$

مندرجہ بالا مساوات میں، اگر κ کو Sm^{-1} میں ظاہر کیا جائے اور ارتکاز c کو $mol\ m^{-3}$ میں ظاہر کیا جائے تو Λ_m کی اکائیاں $S\ cm^2\ mol^{-1}$ ہوں گی۔ یہ نوٹ کیا جاسکتا ہے کہ

$$1\ mol\ m^{-3} = 1000\ (L/m^3) \times \text{مولاریت}\ (mol/L)$$

اور اسی طرح

$$\Lambda_m (Sm^2\ mol^{-1}) = \frac{\kappa (S\ m^{-1})}{1000\ L\ m^{-3} \times molarity\ (mol\ L^{-1})}$$

اگر ہم κ کی اکائی $S\ cm^{-1}$ لیں اور ارتکاز کی اکائی $mol\ cm^{-3}$ لیں تو Λ_m کی اکائی $S\ cm^2\ mol^{-1}$ ہوگی۔ مندرجہ ذیل مساوات کی مدد سے اس کی تحسیب کی جاسکتی ہے۔

$$\Lambda_m (S\ m^2 mol^{-1}) = \frac{\kappa\ (S\ m^{-1}) \times 1000\ (cm^3 / L)}{molarity\ (mol/L)}$$

ادب میں دونوں طرح کی اکائیوں کا استعمال کیا جاتا ہے اور ایک دوسرے سے ان کا تعلق مندرجہ ذیل ہے۔

$$1\ S\ m^2 mol^{-1} = 10^4\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

یا $1\ S\ cm^2 mol^{-1} = 10^{-4}\ S\ cm^2\ mol^{-1}$

مثال 3.4

0.1 $mol\ L^{-1}$ ارتکاز والے KCl محلول سے بھرے ہوئے ایک ایصالیت سیل کی مزاحمت 100 Ω ہے۔ اگر 0.02 $mol\ L^{-1}$ ارتکاز کا KCl محلول بھرنے پر اس سیل کی مزاحمت 520 Ω ہو تو 0.02 mol L^{-1} ارتکاز والے KCl محلول کی ایصالیت اور مولر ایصالیت معلوم کیجیے۔ 0.1 $mol\ L^{-1}$ ارتکاز والے KCl محلول کی ایصالیت 1.29 S/m ہے۔

حل

حل

سیل مستقلہ مندرجہ ذیل مساوات کے ذریعہ دیا جاتا ہے:

Cell constant = G^* = conductivity × resistance

$= 1.29\ S/m \times 100\ \Omega = 129 m^{-1} = 1.29\ cm^{-1}$

0.02 mol^{-1} پوٹاشیم کلورائڈ محلول کی ایصالیت = سیل مستقلہ / مزاحمت

$$\frac{G^*}{R} = \frac{129\ m^{-1}}{520\ \Omega} = 0.248\ Sm^{-1}$$

ارتکاز $= 0.02\ mol\ L^{-1}$

$= 1000 \times 0.02\ mol\ m^{-3}$

$= 20\ mol\ m^{-3}$

مولر ایصالیت $= \Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$

$$= \frac{248 \times 10^{-3}\ Sm^{-1}}{20\ mol\ m^{-3}} = 124 \times 10^{-4} S\ m^2\ mol^{-1}$$

متبادل طور پر

$$\kappa = \frac{1.29\ \text{cm}^{-1}}{520\ \Omega} = 0.248\times10^{-2}\ \text{S cm}^{-1}$$

اور

$$\Lambda_m = \kappa\ 1000\ \text{cm}^3\ \text{L}^{-1}\ \text{molarity}^{-1}$$

$$= \frac{0.248\times10^{-2}\text{S cm}^{-1}\times1000\ \text{cm}^3\text{L}^{-1}}{0.02\ \text{mol L}^{-1}}$$

$$= 124\ \text{S cm}^2\ \text{mol}^{-1}$$

مثال 3.5

1 cm قطر اور 50 cm لمبائی کے $0.05\ \text{mol L}^{-1}$ والے NaOH محلول کی برقی مزاحمت 5.55×10^3 ہے۔ اس کی مزاحمیت، ایصالیت اور مولر ایصالیت معلوم کیجیے۔

حل

$$A = \pi r^2 = 3.14 \times 0.5^2\ \text{cm}^2 = 0.785\ \text{cm}^2 = 0.785 \times 10^{-4}\ \text{m}^2$$

$$l = 50\ \text{cm} = 0.5\ \text{m}$$

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad \text{or} \quad \rho = \frac{RA}{l} = \frac{5.55\times10^3\Omega\times0.785\ \text{cm}^2}{50\ \text{cm}}$$

$$= 87.135\ \Omega\ \text{cm}$$

ایصالیت $= \kappa = \frac{1}{\rho} = \left(\frac{1}{87.135}\right)\text{S cm}^{-2}$

$$= 0.01148\ \text{S cm}^{-1}$$

مولر ایصالیت $\Lambda_m = \frac{\kappa\times1000}{c}\text{cm}^3\text{L}^{-1}$

$$= \frac{0.01148\ \text{S cm}^{-1}\ \times1000\ \text{cm}^3\ \text{L}^{-1}}{0.05\ \text{mol L}^{-1}}$$

$$= 229.6\ \text{S cm}^2\ \text{mol L}^{-1}$$

اگر ہم 'cm' کے بجائے 'm' میں مختلف مقداروں کی قدریں معلوم کرنا چاہتے ہیں تو

$$\rho = \frac{RA}{l}$$

$$= \frac{5.55 \times 10^3\ \Omega \times 0.785\times10^{-4}\ \text{m}^2}{0.5\ \text{m}} = 87.135\ 10^{-2}\ \Omega\ \text{m}$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{100}{87.135}\Omega\ \text{m} = 1.1485\ \text{m}^{-1}$$

اور $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{1.148\ \text{S m}^{-1}}{50\ \text{mol m}^{-3}} = 229.6 10^{-4}\ \text{s m}^4\ \text{mol}^{-1}$

3.4.2 ارتکاز کے ساتھ ایصالیت اور مولر ایصالیت میں تبدیلی (Variation of Conductivity and Molar Conductivity with Concentration)

الیکٹرولائٹ کے ارتکاز میں تبدیلی کے ساتھ ساتھ ایصالیت اور مولر ایصالیت دونوں میں تبدیلی آتی ہے۔ کمزور اور طاقتور دونوں قسم کے الیکٹرولائٹ کا ارتکاز کم ہونے پر ایصالیت میں ہمیشہ کمی آتی ہے۔ اس کی تشریح اس حقیقت کے ساتھ کی جاسکتی ہے کہ ڈائی لیوشن کی حالت میں برقی رو لے جانے والے آینوں کی تعداد فی اکائی حجم گھٹ جاتی ہے۔ کسی بھی ارتکاز پر کسی محلول کی ایصالیت اکائی حجم والے اس محلول کا Conductance ہے جو اکائی فاصلے پر واقع اور اکائی کراس سیکشن کے رقبہ والی پلیٹینم الیکٹروڈوں کے درمیان موجود ہے۔ یہ مندرجہ ذیل مساوات سے واضح ہے:

$$G = \frac{\kappa A}{l} = \kappa$$ (A اور l دونوں کی قدر اکائی ہے اور اپنی مناسب اکائیوں m یا cm میں ہیں)

دیے ہوئے ارتکاز پر ایک محلول کی مولر ایصالیت V حجم والے اس محلول کا Conductance ہے جس میں 1 مول الیکٹرولائٹ A رقبہ والی دو ایسی الیکٹروڈوں کے درمیان رکھا ہے جو ایک دوسرے سے اکائی فاصلے پر واقع ہیں۔ لہٰذا

$$\Lambda_m = \frac{\kappa A}{l} = \kappa$$

کیونکہ $l = 1$ اور $A = V$ (1 مول الیکٹرولائٹ کا حجم)

$$\Lambda_m = \kappa V \quad (3.22)$$

ارتکاز میں کمی کے ساتھ ساتھ مولر ایصالیت میں اضافہ ہوتا ہے۔ ایسا اس لیے ہوتا ہے کیونکہ 1 مول الیکٹرولائٹ والے محلول کا کل حجم بھی بڑھتا ہے۔ یہ پایا گیا ہے کہ ڈائی لیوشن پر κ میں کمی حجم میں اضافہ کی بھرپائی کے مقابلے زیادہ ہوتی ہے۔ طبیعی اعتبار سے اس کا مطلب یہ ہے کہ دیے ہوئے ارتکاز پر Λ_m کی تعریف اس طرح بیان کی جاسکتی ہے کہ یہ اس الیکٹرولائٹک محلول کا inductance ہے جو کہ ایصالیت سیل کے ایسے الیکٹروڈوں کے درمیان رکھا ہوا ہے جو ایک دوسرے سے اکائی فاصلے پر ہیں مگر ان کے کراس سیکشن کا رقبہ اتنا زیادہ ہے کہ اس میں ایک مول الیکٹرولائٹ کے محلول کا مناسب حجم آسکتا ہے۔ جب ارتکاز صفر ہو جاتا ہے تو مولر ایصالیت محدود مولر ایصالیت (Limting molar conductivity) کہلاتی ہے اور اسے Λ_m° سے ظاہر کیا جاتا ہے۔ ارتکاز کے ساتھ Λ_m میں تبدیلی طاقتور اور کمزور الیکٹرولائٹ کے لیے علیحدہ علیحدہ ہوتی ہے (شکل 3.6)۔

شکل 3.6: آبی محلولوں میں ایسیٹیک ایسڈ (کمزور الیکٹرولائٹ) اور پوٹاشیم کلورائڈ (الیکٹرولائٹ) کے لیے مولر ایصالیت قوی بالمقابل C½ ۔

طاقتور الیکٹرولائٹ (Strong Electrolytes)

طاقتور الیکٹرولائٹ کے لیے Λ ڈائی لیوشن کے ساتھ آہستہ آہستہ بڑھتا ہے اور اسے مندرجہ ذیل مساوات کی مدد سے ظاہر کیا جاسکتا ہے۔

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - A c^{\frac{1}{2}} \quad (3.23)$$

یہ دیکھا جاسکتا ہے کہ اگر Λ_m اور $c^{\frac{1}{2}}$ کے درمیان گراف کھینچا جائے (شکل 3.12) تو ہمیں Λ_m° کے مساوی intercept اور $-A$ کے مساوی سلوپ کا مستقیم خط حاصل ہوتا ہے۔ دئے گئے محلل اور درجۂ

حرارت پر مستقلہ 'A' کی قدر الیکٹرولائٹ کی قسم یعنی محلول میں الیکٹرولائٹ کی تحلیل کے نتیجے میں پیدا ہونے والے کیٹ آین اور این آین کے چارجوں پر منحصر ہوتی ہے۔لہٰذا $NaCl$، $CaCl_2$، $MgSO_4$ بالترتیب 1 – 1، 1 – 2 اور 2 – 2 الیکٹرولائٹ کے طور پر جانے جاتے ہیں۔ایک ہی قسم کے سبھی الیکٹرولائٹ کے لیے 'A' کی قدر یکساں ہوتی ہے۔

مثال 3.6

298 k پر مختلف ارتکاز پر KCl محلول کی مولر ایصالیت مندرجہ ذیل ہیں:

$c/mol\ L^{-1}$	$\Lambda_m/S\ cm^2\ mol^{-1}$
0.000198	148.61
0.000309	148.29
0.000521	147.81
0.000989	147.09

دکھایئے کہ Λ_m اور $c1/2$ کے درمیان کھینچا گیا گراف ایک سیدھی لائن ہے۔KCl کے لیے Λ_m^o اور A کی قدریں متعین کیجیے۔

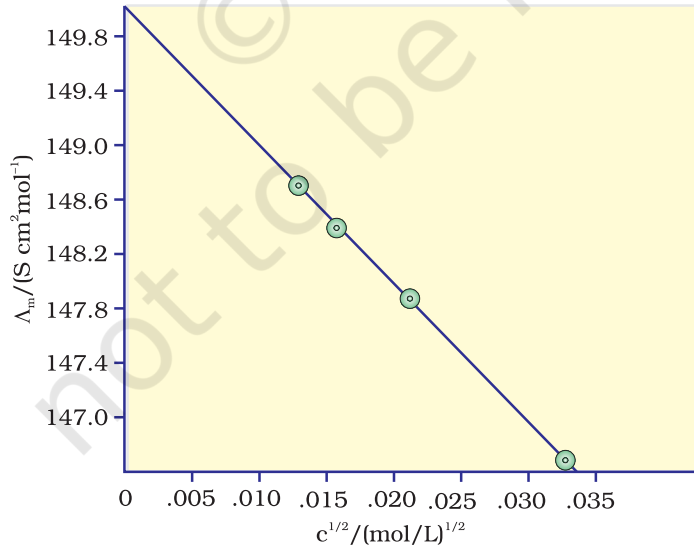
حل

ارتکاز کا جذرالمربع لینے پر ہمیں حاصل ہوتا ہے۔

$c^{1/2}/(mol\ L^{-1})^{1/2}$	$\Lambda_m/S\ cm^2 mol^{-1}$
0.01407	148.61
0.01758	148.29
0.02283	147.81
0.03145	147.09

Λ_m (y-محور) اور $c^{1/2}$ (x-محور) کا گراف شکل 3.7 میں دکھایا گیا ہے یہ دیکھا جاسکتا ہے کہ یہ تقریباً ایک سیدھی لائن ہے۔ intercept $(c^{1/2} = 0)$ سے ہم پاتے ہیں کہ

$\Lambda_m^o = 150.0\ S\ cm^2\ mol^{-1}$ اور

$$A = -\text{slope} = 87.46\ S\ cm^2\ mol^{-1}/(mol/L^{-1})^{1/2}$$

شکل 3.7: $c^{1/2}$ کے بالمقابل Λ_m کا تنوع

کولراؤش نے بہت سے طاقتور الیکٹرولائٹ کے لیے Λ_m^o کی قدروں کی جانچ کی اور کچھ باقاعدگیوں کا مشاہدہ کیا۔ اس نے نوٹ کیا کہ الیکٹرولائٹ NaX اور KX کے لیے Λ_m^o میں فرق تقریباً مستقل رہتا ہے۔ مثال کے طور پر 298 K پر

$$\Lambda^o_{m(KCl)} - \Lambda^o_{m(NaCl)} = \Lambda^o_{m(KBr)} - \Lambda^o_{m(NaBr)}$$

$$= \Lambda^o_{m(Ki)} - \Lambda^o_{m(NaI)} \simeq 23.4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

اور اس طرح یہ پایا گیا کہ

$$\Lambda^o_{m(NaBr)} - \Lambda^o_{m(NaCl)} = \Lambda^o_{m(KBr)} - \Lambda^o_{m(KCl)} \simeq 1.8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

مذکورہ بالا مشاہدات کی بنیاد پر انھوں نے آینوں کی آمادانہ ہجرت کے لیے کولراؤش کلیہ وضع کیا۔ اس کلیہ کے مطابق ایک الیکٹرولائٹ کی محدود مولر ایصالیت الیکٹرولائٹ کے کیٹ آین اور این آین کے ذاتی تعاون کے حاصل جمع کے طور پر ظاہر کیا جاسکتا ہے۔ اس طرح اگر $\lambda^0_{Na^+}$ اور $\lambda^0_{Cl^-}$ بالترتیب سوڈیم اور کلورائڈ آینوں کی محدود مولر ایصالیت ہیں تو سوڈیم کلورائڈ کی محدود مولر ایصالیت کو مندرجہ ذیل مساوات کے ذریعہ پیش کیا جاتا ہے۔

$$\Delta^0_{m\ (NCl)} = \lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{Cl^-} \quad (3.24)$$

عمومی طور پر، اگر ایک الیکٹرولائٹ تحلیل ہو کر V_+ کیٹ آین اور V_- این آین دیتا ہے تو اس کی محدود مولر ایصالیت کو مندرجہ ذیل مساوات سے ظاہر کرتے ہیں۔

$$\Lambda^o_m = V_+\lambda^0_+ + V_-\lambda^0_- \quad (3.25)$$

یہاں λ^0_+ اور λ^0_- بالترتیب کیٹ آین اور این آین کی محدودی مولر ایصالیت ہیں۔ 298 K پر کچھ کیٹ آین اور این آینوں کے لیے λ^0 کی قدریں جدول 3.4 میں دی گئی ہیں۔

جدول 3.4: 298 K پر پانی میں کچھ آینوں کی محدودی مولر ایصالیت

Ion	λ^0/(S cm² mol⁻¹)	Ion	λ^0/(S cm² mol⁻¹)
H^+	349.6	OH^-	199.1
Na^+	50.1	Cl^-	76.3
K^+	73.5	Br^-	78.1
Ca^{2+}	119.0	CH_3COO^-	40.9
$Mg2^{2+}$	106.0	SO_4^{2-}	160.0

کمزور الیکٹرولائٹ

ایسیٹک ایسڈ جیسے کمزور الیکٹرولائٹ کا اونچے ارتکاز پر درجۂ تحلیل (Degree of dissociation) کم ہوتا ہے۔ لہٰذا ایسے الیکٹرولائٹ کی Λ_m میں ڈائی لیوشن کے ساتھ تبدیلی درجۂ تحلیل میں اضافہ کی وجہ سے ہوتی ہے۔ نتیجتاً ایک مول الیکٹرولائٹ پر مشتمل محلول کے کل حجم میں آینوں کی تعداد بڑھ جاتی ہے۔ ان معاملات میں ڈائی لیوشن پر بالخصوص کم ارتکاز کے نزدیک Λ_m میں تیزی سے اضافہ ہوتا ہے (شکل 3.12)۔ لہٰذا Λ_m کو Λ_m کے

Extrapolation کے ذریعہ صفر ارتکاز تک حاصل نہیں کیا جاسکتا۔ لا متناہی ڈائی لیوشن (یعنی ارتکاز 0 $C \to 0$) پر الیکٹرولائٹ مکمل طور سے تحلیل ہو جاتا ہے ($\alpha = 1$)۔لیکن اتنے کم ارتکاز پر محلول کی ایصالیت بھی اتنی کم ہو جاتی ہے اس کی بالکل صحیح پیائش نہیں کی جاسکتی، لہٰذا کمزور الیکٹرولائٹ کے لئے Λ_m^o کو کولراوش کے آینوں کے آزادانہ حجرت کے کلیہ کا استعمال کر کے حاصل کیا جاسکتا ہے (مثال 3.8)۔کسی بھی ارتکاز C پر اگر تحلیل کا درجہ α ہے تو اسے ارتکاز C پر مولر ایصالیت Λ_m اور محدودی مولر ایصالیت Λ_m^o کی نسبت کے قریب ترین مانا جاسکتا ہے۔اس طرح

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^o} \tag{3.26}$$

لیکن ہم جانتے ہیں کہ ایسیٹک ایسڈ (کلاس XI اکائی 7) جیسے کمزور الیکٹرولائٹ کے لیے

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{c\Lambda_m^2}{\Lambda_m^{o2}\left(1-\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^o}\right)} = \frac{c\Lambda_m^2}{\Lambda_m^o(\Lambda_m^o - \Lambda_m)} \tag{3.27}$$

کولراؤش کلیہ کے استعمال (Applications of Kohlrausch Law)

آینوں کی آزادانہ حجرت سے متعلق کولراؤش کلیہ کا استعمال کر کے کسی بھی الیکٹرولائٹ کے لیے انفرادی آینوں کے λ^o سے Λ_m^o کی تحسیب ممکن ہے۔اس کے علاوہ کمزور الیکٹرولائٹ جیسے ایسیٹک ایسڈ کے لیے اس کے تحلیلی مستقلہ (Dissociation constant) کا تعین بھی ممکن ہے اگر ہمیں دیے ہوئے ارتکاز c پر Λ_m^o اور Λ_m معلوم ہیں۔

مثال 3.7

جدول 3.4 میں دیے گئے اعداد و شمار کی مدد سے $CaCl_2$ اور $MgSO_4$ کے لیے Λ_m^o کی تحسیب کیجیے۔

حل

کولراؤش کلیہ سے ہمیں معلوم ہے کہ

$$\Lambda^o_{m(CaCl_2)} = \lambda^o_{Ca^{2+}} + 2\lambda^o_{Cl^-} = 119.0\ S\ cm^2\ mol^{-1} + 2(76.3)\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

$$= (119.0 + 152.6)\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

$$= 271.6\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

$$\Lambda^o_{m(MgSO_4)} = \lambda^o_{Mg^{2+}} + \lambda^o_{SO_4^{2-}} = 106.0\ S\ cm^2\ mol^{-1} + 160.0\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

$$= 266\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

مثال 3.8

NaCl، HCl اور NaAc کے لیے Λ_m^o کی قدر میں بالترتیب 126.4، 425.9 اور 91.0 S cm2 mol-1 ہیں۔HAc کے لیے Λ^o کی تحسیب کیجیے۔

حل

$$\Lambda^o_{m(HAc)} = \lambda^o_{H^+} + \lambda^o_{Ac^-} = \lambda^o_{H^+} + \lambda^o_{Cl^-} + \lambda^o_{Ac^-} + \lambda^o_{Na^+} - \lambda^o_{Cl^-} - \lambda^o_{Na^+}$$

$$= \Lambda^o_{m(HCl)} + \Lambda^o_{m(NaAc)} - \Lambda^o_{m(NaCl)}$$

$$= (425.9 + 91.0 - 126.4)\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

$$= 390.5\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

2019-20

مثال 3.9

0.001028 mol L-1 ایسیٹک ایسڈ کی ایصالیت 4.95 10-5 S cm-1 ہے۔ اگر ایسیٹک ایسڈ کے لیے A_m^o کی قدر 390.5 S cm² mol-1 ہے تو اس کا تحلیلی مستقلہ معلوم کیجیے۔

حل

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{4.95\times10^{-5}\,\mathrm{S\,cm^{-1}}}{0.001028\,\mathrm{mol\,L^{-1}}} \times \frac{1000\,\mathrm{cm^3}}{\mathrm{L}} = 48.15\ \mathrm{S\ cm^3\ mol^{-1}}$$

$$\alpha = \frac{\kappa}{c} = \frac{4.95\times10^{-5}\,\mathrm{S\,cm^{-1}}}{0.001028\,\mathrm{mol\,L^{-1}}} \times \frac{1000\,\mathrm{cm^3}}{\mathrm{L}} = 0.1233$$

$$k = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{0.001028\,\mathrm{mol\,L^{-1}}\times(0.1233)^2}{1-0.1233} = 1.78\ \ 10^{-5}\,\mathrm{mol\ L^{-1}}$$

متن پر مبنی سوالات

3.7 ڈائی لیوشن کے ساتھ محلول کی ایصالیت کیوں گھٹتی ہے؟

3.8 پانی کے لیے Λ_m^o کی قدر معلوم کرنے کا طریقہ تجویز کیجیے۔

3.9 0.025 mol L^{-1} میتھا نک ایسڈ کی مولر ایصالیت 461.1 S cm² mol^{-1} ہے۔ درجۂ تحلیل اور تحلیلی مستقلہ معلوم کیجیے۔ دیا ہے $\lambda^0 (H^+)$ 349.6Scm² mol^{-1} اور $\lambda^0_{(HCOO^-)} = 54.6\ \mathrm{S\ cm^2\ mol^{-1}}$

3.5 الیکٹرولائٹک سیل اور الیکٹرولسس (Electrolytic Cells and Electrolysis)

ایک الیکٹرولائٹک سیل میں کیمیائی تعامل کرانے کے لیے وولٹیج کا بیرونی ماخذ بروئے کار لایا جاتا ہے۔ کیمیائی صنعتوں اور تجربہ گاہ میں برق کیمیائی عملوں کی بہت اہمیت ہے۔ ایک سادہ الیکٹرولائٹک سیل میں تانبہ کی دو پٹیاں (Strips) کاپر سلفیٹ کے آبی محلول میں ڈوبی رہتی ہیں۔ اگر دونوں الیکٹروڈوں پر DC وولٹیج لگایا جاتا ہے تو Cu^{2+} آین کیتھوڈ پر ڈسچارج ہو جاتے ہیں اور مندرجہ ذیل تعامل ہوتا ہے۔

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s) \qquad (3.28)$$

کاپر دھات کیتھوڈ پر جمع ہو جاتی ہے۔ اینوڈ پر مندرجہ ذیل تعامل کے نتیجے میں کاپر Cu^{2+} آینوں میں تبدیل ہو جاتا ہے۔

$$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(s) + 2e^- \qquad (3.29)$$

اس طرح کاپر اینوڈ پر حل (تکسید) ہو جاتا ہے اور کیتھوڈ پر جمع (تحویل) ہو جاتی ہے۔ یہ اس صنعتی عمل کی بنیاد ہے جس کے ذریعہ غیر خالص کاپر کو بہت زیادہ خالص کاپر میں تبدیل کیا جاتا ہے۔ غیر خالص کاپر کی اینوڈ بنائی جاتی ہے جو کہ کرنٹ گزارنے پر حل ہو جاتی ہے اور خالص کاپر کیتھوڈ پر جمع ہو جاتا ہے۔ Na، Mg، Al جیسی دھاتیں بڑے پیمانے پر ان کے متعلقہ کیٹ آینوں کے برقی کیمیائی پروڈکشن کے ذریعے حاصل کی جاتی ہیں کیونکہ اس مقصد کے لیے کوئی مناسب تحویلی ایجنٹ دستیاب نہیں ہے۔

سوڈیم اور میگنیشیم دھاتوں کو ان کے گداخت شدہ کلورائڈوں (Fused chlorides) کی برق پاشیدگی (Electrolysis) کے ذریعے حاصل کیا جاتا ہے اور ایلومینیم کو کرایولائٹ کی موجودگی میں ایلومینیم آکسائڈ کی برق

پاشیدگی سے حاصل کیا جاتا ہے (کلس XII، اکائی 6)۔

الیکٹرولسس کا مقداری پہلو (Quantitative Aspects of Electrolysis)

مائکل فیراڈے وہ پہلا سائنس داں تھا جس نے الیکٹرولسس کے مقداری پہلو کا بیان کیا۔ فیراڈے نے اپنے نتائج کو 1833-34 میں شائع کیا جنھیں فیراڈے کے الیکٹرولسس کے کلیہ کے نام سے جانا جاتا ہے جو کہ مندرجہ ذیل ہیں۔

(i) پہلا کلیہ : کرنٹ کے ذریعے کسی بھی الیکٹروڈ پر ہونے والے کیمیائی تعامل کی مقدار الیکٹرولائٹ (محلول یا گداخت) سے گزرنے والے کرنٹ کی مقدار کے سیدھے تناسب میں ہوتی ہے۔

(ii) دوسرا کلیہ : الیکٹرولائٹک محلول سے گزرنے والے کرنٹ کی یکساں مقدار کے نتیجے میں خارج ہونے والی مختلف اشیا کی مقداریں ان کے Chemical equivalent weights (دھات کی ایٹمی کمیت کو کیٹ آینوں کی تحویل کرنے والے الیکٹرانوں کی تعداد سے تقسیم کرنے پر) کے متناسب ہوتی ہے۔

فیراڈے کے دور میں مستقل کرنٹ کا ذریعہ دستیاب نہیں تھا۔ ایک عام طریقہ یہ تھا کہ ایک کولومیٹر (Coulometer) (ایک معیاری الیکٹرولائٹک سیل) کا استعمال کرکے جمع ہونے والی یا خرچ ہونے والی دھات (عام طور سے کاپر یا سلور) کی مقدار سے کرنٹ کی مقدار کا تعین کیا جاتا ہے۔ کولومیٹر حالانکہ اب متروک ہو چکے ہیں اور اب ہمارے پاس مستقل کرنٹ (I) کا ذریعہ موجود ہے۔ گزرنے والی بجلی کی مقدار مندرجہ ذیل تعلق کی مدد سے معلوم کی جاسکتی ہے:

$$Q = It$$

Q کولمب میں ہے جبکہ I ایمپیر اور t سیکنڈ میں ہوں۔

تکسید یا تحویل کے لیے درکار بجلی (یا چارج) کی مقدار الیکٹروڈ تعامل کی تناسب پیمائی (Stoichometry) پر منحصر ہوتی ہے۔ مثال کے طور پر مندرجہ ذیل تعامل

$$Ag^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Ag(s) \qquad (3.30)$$

میں ایک مول سلور آینوں کی تحویل کے لیے ایک مول الیکٹرانوں کی ضرورت ہوتی ہے۔

ہم جانتے ہیں کہ ایک الیکٹران پر 1.6021×10^{-19}C چارج ہوتا ہے۔

لہٰذا، ایک مول الیکٹرانوں پر کل چارج ہوگا:

$$N_A \times 1.6021 \times 10^{-19}\ C = 6.02 \times 10^{23}\ mol^{-1} \times 1.6021 \times 10^{-19}$$

$$C = 96487\ C\ mol^{-1}$$

بجلی کی یہ مقدار فیراڈے (Faraday) کہلاتی ہے اور اسے علامت F سے ظاہر کرتے ہیں۔ لگ بھگ تحسیب کے لیے ہم $1\ F \simeq 96500\ C\ mol^{-1}$ کا استعمال کرتے ہیں الیکٹروڈ تعاملات

$$Mg^{2+}(l) + 2e^{-} \rightarrow Mg(s) \qquad (3.31)$$

$$Al^{3+}(l) + 3e^{-} \rightarrow Al(s) \qquad (3.32)$$

کے لیے یہ واضح ہے کہ ایک مول Mg^{2+} اور Al^{3+} کے لیے ہمیں بالترتیب 2 مول الیکٹران (2F)، 3 مول الیکٹران (3F) درکار ہوں گے۔ الیکٹرولسس کے دوران الیکٹرولائٹک سیل میں گزرنے والا چارج کرنٹ

(ایمپیر میں) اور وقت (سیکنڈ میں) کے حاصل ضرب کے برابر ہوتا ہے۔ صنعتی پیمانے پر دھاتوں کی پیداوار میں 50,000 ایمپیر تک کے کرنٹ کا استعمال کیا جاتا ہے جو کہ 0.518 F فی سیکنڈ کے مساوی ہے۔

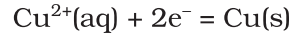
مثال 3.10

$CuSO_4$ کے محلول کا 1.5 A کرنٹ کی مدد سے 10 منٹ تک الیکٹرولسس کیا گیا۔ کیتھوڈ پر جمع ہونے والے کاپر کی کمیت معلوم کیجیے۔

حل

$t = 600$ s چارج = کرنٹ × وقت = 1.5 A × 600 S = 900 C

تعامل

$Cu^{2+}(aq) + 2e^- = Cu(s)$

کے مطابق 1 مول یا 63 گرام Cu کو جمع کرنے کے لیے ہمیں 2F یا 96487 × 2 درکار ہوں گے۔

900 C کے لیے جمع ہونے والے کاپر کی کمیت

$= (63\ g\ mol^{-1} \times 900\ C)/(2 \times 96487\ C\ mol^{-1}) = 0.2938\ g$

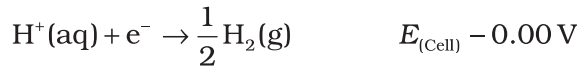
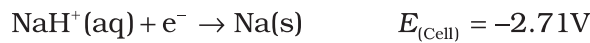
3.5.1 الیکٹرولسس کے ماحصلات (Products of Electrolysis)

الیکٹرولسس ماحصلات کا انحصار الیکٹروڈ کی قسم اور اس شے کی فطرت پر ہوتا ہے جس کا الیکٹرولسس کیا جاتا ہے۔ اگر الیکٹروڈ وغیرہ عامل (Inert) ہے (یعنی پلیٹینم یا گولڈ کی) تو یہ کیمیائی تعامل میں حصہ نہیں لیتی اور الیکٹرانوں کے لیے صرف ماٰخذ یا سنک (Sink) کے طور پر کام کرتی ہے۔ اس کے برعکس اگر الیکٹروڈ تعامل پذیر ہے تو یہ الیکٹروڈ تعامل میں حصہ لیتی ہے۔ اس لیے الیکٹرولسس کے ماحصلات تعامل پذیر اور غیر عام الیکٹروڈ کے لیے مختلف ہوتے ہیں۔ الیکٹرولسس کے ماحصلات کا انحصار الیکٹرولائٹک سیل میں موجود تکسیدی اور تحویلی اور تحویلی اسپشیز اور ان کے معیاری الیکٹروڈ مضمر پر ہوتا ہے۔ اس کے علاوہ کچھ برقی کیمیائی عمل حالانکہ ممکن ہیں لیکن اتنے سست ہوتے ہیں کہ کم وولٹیج پر انجام پذیر ہوتے ہوئے نظر نہیں آتے اور اضافی وولٹیج (Overpotential) درکار ہوتا ہے۔ جو کہ ان عملوں کے واقع ہوئے کو اور مشکل بنا دیتا ہے۔

مثال کے طور پر اگر ہم پگھلے ہوئے NaCl کا استعمال کرتے ہیں تو الیکٹرولسس کے ماحصلات سوڈیم دھات اور Cl_2 گیس ہوں گے۔ یہاں پر ہمارے پاس صرف ایک کیٹ آین (Na^+) ہے جس کیتھوڈ پر تحویل ہو جاتی ہے $(Na^+ + e^- \rightarrow Na)$ اور ایک این آین (Cl^-) ہے جس کی اینوڈ پر تکسید ہو جاتی ہے $\left(Cl \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 e^-\right)$ آبی سوڈیم کلورائڈ کے الیکٹرولسس کے دوران پیدا ہونے والے ماحصلات NaOH، Cl_2 اور H_2 آین نیز محلل H_2O کے سالمات بھی موجود ہوتے ہیں۔

کیتھوڈ پر مندرجہ ذیل تحویل تعاملات کے مابین مسابقت ہوتی ہے:

$$NaH^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s) \qquad E_{(Cell)} = -2.71V$$

$$H^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) \qquad E_{(Cell)} - 0.00\ V$$

کیونکہ زیادہ $E^\ominus$ والے تعامل کو فوقیت حاصل ہے لہٰذا کیتھوڈ پر مندرجہ ذیل تعامل ہوتا ہے۔

$$H^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) \quad (3.33)$$

لیکن H_2O کی تحلیل کے نتیجے میں $H^+(aq)$ پیدا ہوتے ہیں۔

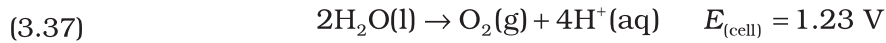
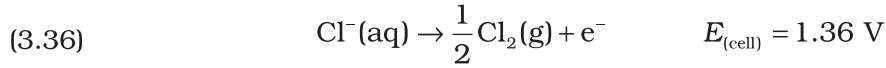
$$H_2O(l) \rightarrow H^+(aq) + OH^-(aq) \quad (3.34)$$

اس طرح کیتھوڈ پر ہونے والا نیٹ تعامل (3.33) اور (3.34) کے حاصل جمع کے طور پر لکھا جاسکتا ہے۔

$$H_2O(l) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + OH^- \quad (3.35)$$

اینوڈ پر مندرجہ ذیل تکسیدی تعاملات ممکن ہیں۔

$$Cl^-(aq) \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2(g) + e^- \qquad E_{(cell)} = 1.36\ V \quad (3.36)$$

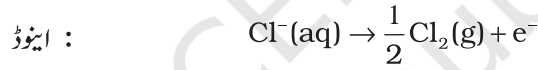
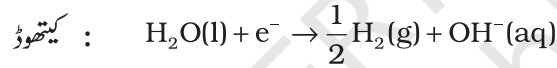
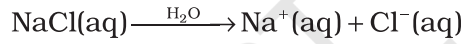
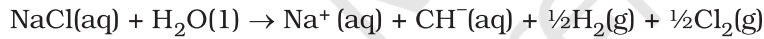
$$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) \qquad E_{(cell)} = 1.23\ V \quad (3.37)$$

یہاں کم $E^\ominus$ والے تعامل کو فوقیت حاصل ہے اس لیے پانی کی تکسید کو $Cl^-(aq)$ پر سبق حاصل ہونی چاہیے۔ تاہم آکسیجن کے زائد مضمر (Overpotential) کی وجہ سے تعامل (3.36) کو سبقت حاصل ہے۔ اس طرح نیٹ تعامل مندرجہ ذیل ہوگا۔

$$NaCl(aq) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

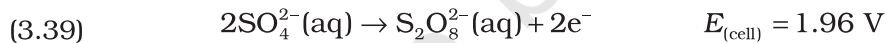
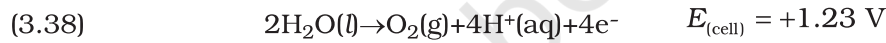
کیتھوڈ : $H_2O(l) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + OH^-(aq)$

اینوڈ : $Cl^-(aq) \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2(g) + e^-$

نیٹ تعامل

$$NaCl(aq) + H_2O(1) \rightarrow Na^+(aq) + CH^-(aq) + ½H_2(g) + ½Cl_2(g)$$

ارتکاز کے اثرات کی وجہ سے معیاری الیکٹروڈ مضمر کی جگہ نیرنسٹ مساوات (Eq 3.8) میں دیے گئے الیکٹروڈ مضمر کا استعمال کیا جاتا ہے۔ سلفیورک ایسڈ کے الیکٹرولِسس کے دوران اینوڈ پر مندرجہ ذیل تعامل ممکن ہے۔

$$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \qquad E_{(cell)} = +1.23\ V \quad (3.38)$$

$$2SO_4^{2-}(aq) \rightarrow S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^- \qquad E_{(cell)} = 1.96\ V \quad (3.39)$$

ڈائی لیوٹ سلفیورک ایسڈ کے لیے تعامل (3.38) کو سبقت حاصل ہے لیکن H_2SO_4 کے اونچے ارتکاز پر تعامل (3 39) کو سبقت حاصل ہوگی ۔

متن پر مبنی سوالات

3.10 اگر کسی دھاتی تار میں 0.5 ایمپیر کا کرنٹ 2 گھنٹے تک گزرتا ہے تو تار میں گزرنے والے الیکٹرانوں کی تعداد معلوم کیجیے؟

3.11 ان دھاتوں کی فہرست تجویز کیجیے جنھیں الیکٹرولائٹک طریقے سے حاصل کیا جاتا ہے۔

3.12 تعامل $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow Cr^{3+} + 8H_2O$ پر غور کیجیے۔
ایک مول $Cr_2O_7^{2-}$ کی تحویل کے لیے کتنی بجلی (کولمب میں) درکار ہوگی؟

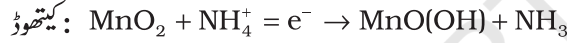
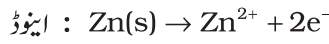
3.6 بیٹریاں (Batteries)

کوئی بھی بیٹری (دراصل اس میں ایک یا زیادہ سیل سلسلہ وار منسلک ہوتے ہیں) یا سیل جس کا استعمال ہم برقی توانائی کے ماخذ کے طور پر کرتے ہیں، بنیادی طور پر ایک گیلوینک سیل ہے جس میں ریڈاکس تعامل کی کیمیائی توانائی برقی توانائی میں تبدیل ہو جاتی ہے۔ بیٹری کے عملی استعمال کے لیے اسے ہلکا Compact ہونا چاہیے۔ نیز اسے استعمال کرتے وقت اس کے وولٹیج میں زیادہ تبدیلی نہیں آنی چاہئے۔ بیٹریاں عام طور سے دو قسم کی ہوتی ہیں۔

3.6.1 پرائمری بیٹریاں (Primary Bateries)

پرائمری بیٹریوں میں تعامل صرف ایک مرتبہ ہوتا ہے اور کچھ وقت تک استعمال ہونے کے بعد بیٹری کام کرنا بند کر دیتی ہے اور اسے دوبارہ استعمال میں نہیں لایا جا سکتا اس بیٹری کی سب سے عام مثال خشک سیل ہے (اس کے موجد کے نام پر اسے لیکانشے سیل کے نام سے جانا جاتا ہے) جس کا استعمال عام طور سے ٹرانسسٹر اور گھڑیوں میں کیا جاتا ہے۔ سیل ایک زنک کے برتن پر مشتمل ہوتا ہے جو کہ اینوڈ کی طرح کام کرتا ہے۔ کاربن گریفائٹ کی چھڑ جو کہ کاربن اور مینگنیز ڈائی آکسائڈ کے پاؤڈر سے گھری رہتی ہے کیتھوڈ کے طور پر کام کرتی ہے (شکل 3.8)۔ الیکٹروڈوں کے درمیان کی جگہ میں امونیم کلورائڈ (NH_4Cl) اور زنک کلورائڈ $(ZnCl_2)$ کا مرطوب پیسٹ بھرا رہتا ہے۔ الیکٹروڈ تعاملات حالانکہ پیچیدہ ہیں لیکن تقریباً مندرجہ ذیل طریقے سے لکھے جا سکتے ہیں۔

اینوڈ : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

کیتھوڈ : $MnO_2 + NH_4^+ = e^- \rightarrow MnO(OH) + NH_3$

کیتھوڈ پر ہونے والے تعامل میں مینگنیز کی 4+ تکسیدی حالت سے 3+ حالت میں تحویل ہو جاتی ہے۔ تعامل میں پیدا ہونے والی امونیا Zn^{2+} کے ساتھ کمپلکس $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ بناتی ہے۔ سیل کا مضمر تقریباً 1.5 V ہوتا ہے۔

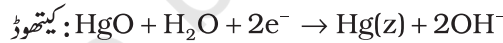
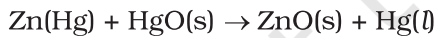
شکل 3.8: تجارتی خشک سیل زنک کے برتن میں گریفائٹ (کاربن) کیتھوڈ پر مشتمل ہوتا ھے۔ برتن اینوڈ کا کام کرتا ھے

مرکری سیل (شکل 3.9) جو کہ گھڑی سمعی، ممد (Hearing aids) جیسے کم کرنٹ کا استعمال کرنے والے آلات کے لیے موزوں ہیں، زنک-مرکری املگم کے اینوڈ اور HgO اور کاربن پیسٹ کے کیتھوڈ پر مشتمل ہوتے ہیں۔ KOH اور ZnO کا پیسٹ بطور الیکٹرولائٹ استعمال ہوتا ہے۔ سیل کے الیکٹروڈ تعاملات درج ذیل ہیں۔

اینوڈ: $Zn(Hg) + 2OH^- \rightarrow ZnO(s) + H_2O + 2e^-$

کیتھوڈ: $HgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Hg(z) + 2OH^-$

کل تعامل مندرجہ ذیل ہے:

$$Zn(Hg) + HgO(s) \rightarrow ZnO(s) + Hg(l)$$

سیل کا مضمر تقریباً 1.35 V ہوتا ہے اور سیل کے کام کرنے کی پوری مدت میں مستقل رہتا ہے کیونکہ مکمل تعامل میں کوئی بھی آین محلول کی شکل میں نہیں ہے جس سے اس کا ارتکاز سیل کے کام کرنے کے دوران تبدیل ہو سکے۔

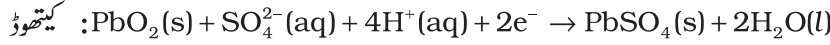
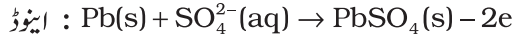
اینوڈ
اینوڈ کیپ
گیس کٹ
سیپریٹر
کیتھوڈ
سیل کین

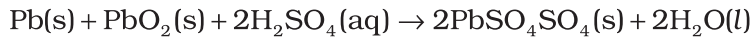
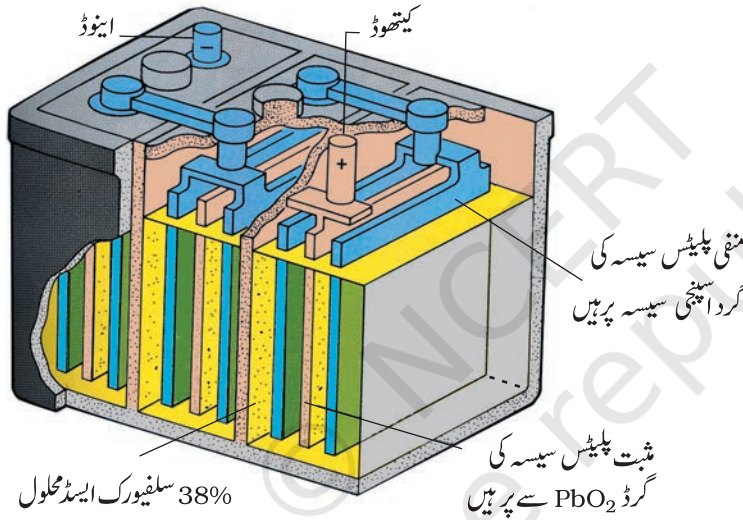
شکل 3.9: مرکری سیل عام طور پر استعمال ہوتا ھے۔ reducing agent اور oxidising agent مرکری (ii) آکسائڈ ھے۔

3.6.2 سیکنڈری بیٹریاں (Secondary Batteries)

سیکنڈری بیٹری کو استعمال کے بعد مخالف سمت میں کرنٹ گزار کر دوبارہ چارج کر کے پھر سے استعمال میں لایا جا سکتا ہے۔ ایک اچھا سیکنڈری سیل متعدد مرتبہ ڈسچارجنگ اور چارجنگ سائیکل سے گزر سکتا ہے۔ سب سے اہم سیکنڈری سیل لیڈ ذخیرہ بیٹری (Lead storage battery) ہے (شکل 3.10) جن کا استعمال عام طور سے آٹوموبائل اور انورٹر میں کیا جاتا ہے۔ یہ لیڈ اینوڈ اور لیڈ آکسائڈ (PbO_2) سے بھرے ہوئے لیڈ گرڈ (Lead grid) کے کیتھوڈ پر مشتمل ہوتی ہے۔ 38% سلفیورک ایسڈ کا محلول الیکٹرولائٹ کے طور پر کام کرتا ہے۔ جب بیٹری استعمال میں ہوتی ہے تو مندرجہ ذیل تعاملات ہوتے ہیں۔

اینوڈ : $Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbSO_4(s) - 2e$

کیتھوڈ : $PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

اس طرح کیتھوڈ اور اینوڈ تعاملات کو ملا کر مکمل سیل تعامل مندرجہ ذیل ہے:

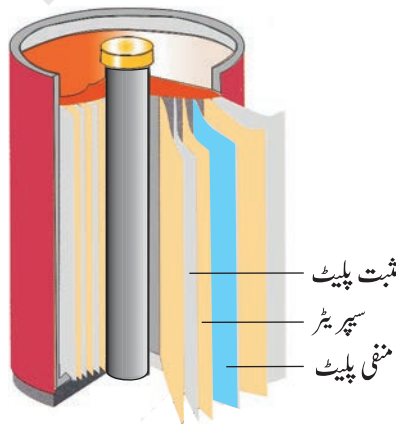
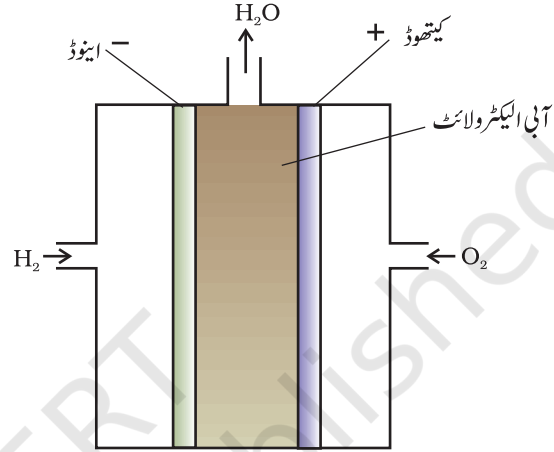
$$Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4(aq) \rightarrow 2PbSO_4SO_4(s) + 2H_2O(l)$$

بیٹری کو چارج کرنے کے دوران تعامل الٹ جاتا ہے نیز اینوڈ اور کیتھوڈ بالترتیب Pb اور PbO_2 میں تبدیل ہو جاتے ہیں۔

شکل 3.10: لیڈ ذخیرہ بیٹری

نکل-کیڈمیم سیل ایک اور اہم سیکنڈری سیل ہے (شکل 3.11)۔ جس کے کام کرنے کی مدت لیڈ ذخیرہ بیٹری کے مقابلے زیادہ ہے لیکن اسے بنانے میں خرچ زیادہ آتا ہے۔ ہم سیل کے کام کرنے کے طریقے نیز چارجنگ اور ڈسچارجنگ کے دوران الیکٹروڈ تعاملات کی تفصیل میں نہیں جائیں گے۔ ڈسچارج کے دوران کل تعامل مندرجہ ذیل ہے:

$$Cd(s) + 2Ni(OH)_3(s) \rightarrow CdO(s) + 2Ni(OH)_2(s) + H_2O(l)$$

شکل 3.11: دوبارہ چارج ہو جانے والا نکل-کیڈمیم سیل جو کہ جیلی رول انتظام کے اندر ہے اور رطوب سوڈیم یا پوٹاشیم ہائڈرو کسائڈ میں بھیگی ہوئی سطح کے ذریعہ علیحدہ رہتی ہے۔

2019-20

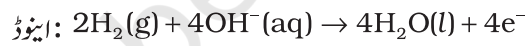
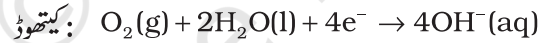
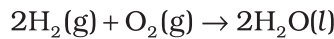
3.7 ایندھن سیل (Fuel Cells)

تھرمل پلانٹ سے بجلی پیدا کرنے کا طریقہ بہت زیادہ کارگر نہیں ہے اور یہ آلودگی کا ایک بڑا ذریعہ ہے۔ اس قسم کے پلانٹ میں فوسل ایندھنوں (کوئلہ، گیس یا تیل) کی کیمیائی توانائی (احتراق کی حرارت) کا استعمال پہلے پانی کو اونچے دباؤ کی بھاپ میں تبدیل کرنے میں کیا جاتا ہے اور پھر اس کا استعمال ٹربائن کو گھما کر بجلی پیدا کرنے میں کیا جاتا ہے۔ ہم جانتے ہیں کہ گیلونیک سیل کیمیائی توانائی کو سیدھے ہی برقی توانائی میں تبدیل کر دیتا ہے اور یہ زیادہ کارگر بھی ہے۔ اب ایسے سیل بنانا ممکن ہے جن میں متعاملوں (Reactants) کو مسلسل الیکٹروڈوں پر فراہم کرا کر ماحصلات کو الیکٹرولائٹ کمپارٹمنٹ سے مسلسل طور پر ہٹایا جاتا ہے۔ ایسے گیلونیک سیل جن میں ہائڈروجن، میتھین، میتھنال وغیرہ ایندھنوں کی حرارت احتراق کو سیدھے ہی برقی توانائی میں تبدیل کر دیا جاتا ہے ایندھن سیل (Fuel cell) کہلاتے ہیں۔

شکل 3.12: ایندھن سیل جو کہ H_2 اور O_2 کا استعمال کرکے بجلی پیدا کرتے ہیں

سب سے کامیاب ایندھن سیل میں ہائڈروجن اور آکسیجن کا استعمال کر کے پانی بنانے کے تعامل کا استعمال کیا جاتا ہے (شکل 3.12)۔ اس سیل کا استعمال اپولو اسپیس پروگرام میں برقی پاور فراہم کرنے کے لیے کیا گیا تھا۔ اس تعامل کے دوران پیدا ہونے والے پانی کے بخارات کی تکثیف کر کے اس کا استعمال خلائی مسافروں کے لیے پینے کے پانی کے طور پر کیا گیا۔ سیل میں ہائڈروجن اور آکسیجن گیسوں کو مسام دار کاربن الیکٹروڈوں سے ہو کر مرتکز آبی سوڈیم ہائڈروکسائڈ محلول میں گزارا جاتا ہے۔ الیکٹروڈ تعامل کی شرح میں اضافہ کرنے کے لیے پلیٹینم کا باریک پاؤڈر یا پیلیڈیم دھات جیسے تماسی عاملوں (Catalysts) کو الیکٹروڈوں میں شامل کیا جاتا ہے۔ الیکٹروڈ تعاملات ذیل میں دیے گئے ہیں:

کیتھوڈ: $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$

اینوڈ: $2H_2(g) + 4OH^-(aq) \rightarrow 4H_2O(l) + 4e^-$

کل تعامل مندرجہ ذیل ہے:

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$$

جب تک متعامل کی سپلائی جاری رہتی ہے سیل مسلسل کام کرتا رہتا ہے۔ ایندھن سیل 70% کارکردگی کے ساتھ بجلی پیدا کرتے ہیں جبکہ تھرمل پلانٹ کی کارکردگی صرف 40% ہی ہوتی ہے۔ ایندھن سیلوں کی کارکردگی میں اضافہ کرنے کے لیے نئے الیکٹروڈ مادوں، بہتر تماسی عامل اور الیکٹرولائٹ کی ترقی میں بہت تیزی سے اضافہ ہوا ہے۔ تجربہ کے طور پر ان کا استعمال آٹوموبائل میں کیا گیا ہے۔ ایندھن سیل آلودگی سے مبرا ہیں اور مستقبل میں ان کی اہمیت کو دیکھتے ہوئے کئی قسم کے ایندھن سیلوں کو بنا کر ان کا تجربہ کیا گیا ہے۔

3.8 تاکل (Corrosion)

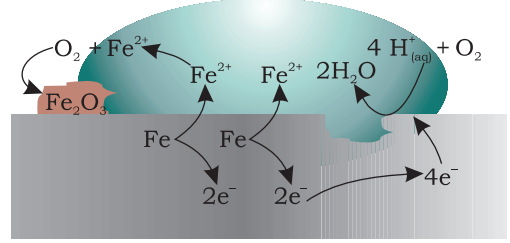
تاکل کے دوران دھاتوں کی سطح پر آکسائڈ یا دھات کے کسی نمک کی پرت آہستہ آہستہ جمع ہوتی رہتی ہے۔ لوہے پر زنگ لگنا، چاندی کا سیاہ پڑ جانا، تانبہ اور کانسہ پر ہرے رنگ کی پرت کا جمع ہونا تاکل کی کچھ مثالیں ہیں۔ یہ عمارتوں، پلوں، جہازوں اور دھاتوں سے بنی سبھی چیزوں بالخصوص لوہے سے بنی چیزوں کو بہت زیادہ نقصان پہنچاتا ہے۔ تاکل کی وجہ سے ہمیں ہر سال کروڑوں روپیہ کا نقصان ہوتا ہے۔

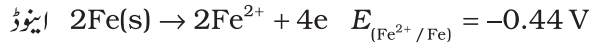
تکسید $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$

تحویل $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$

ماحولیاتی تکسید

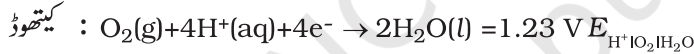
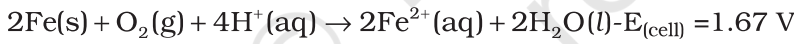
$2Fe^{2+}(aq) + 2H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s) + 4H^+(aq)$

شکل **3.13:** کرہ باد میں لوھے میں تاکل

تاکل میں، دھات آکسیجن کو الیکٹران دے کر تکسید ہو جاتی ہے اور آکسائڈ بنتا ہے۔ لوہے پر زنگ پانی اور ہوا کی موجودگی میں لگتا ہے۔ تاکل کی کیمیا کافی پیچیدہ ہے لیکن اسے ایک برق کیمیائی عمل تصور کیا جا سکتا ہے۔ لوہے سے بنی چیز کو جب کسی مخصوص جگہ پر رکھا جاتا ہے تو تکسید کا عمل ہوتا ہے اور وہ جگہ اینوڈ کے طور پر کام کرتی ہے۔ تعامل کو ہم مندرجہ ذیل طریقے سے لکھ سکتے ہیں:

اینوڈ $2Fe(s) \rightarrow 2Fe^{2+} + 4e \quad E_{(Fe^{2+}/Fe)} = -0.44\,V$

اینوڈی جگہ پر خارج ہونے والے الیکٹران دھات بنے ہوئے دھات پر دوسری جگہ پہنچتے ہیں اور وہاں پر H^+ (جو کہ CO_2 کے پانی میں گھلنے سے بنے H_2CO_3 سے حاصل ہوتے ہیں۔ ہائڈروجن آین کرہ باد میں موجود دیگر تیزابی آکسائڈوں کے گھلنے سے بھی پانی میں دستیاب ہو جاتے ہیں) کی موجوگی میں آکسیجن کی تحویل ہوتی ہے۔ یہ جگہ کیتھوڈ کے طور پر کام کرتا ہے۔

کیتھوڈ : $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l) = 1.23\,V\, E_{H^+|O_2|H_2O}$

کل تعامل مندرجہ ذیل ہے:

$$2Fe(s) + O_2(g) + 4H^+(aq) \rightarrow 2Fe^{2+}(aq) + 2H_2O(l) \text{-} E_{(cell)} = 1.67\,V$$

فیرس آین کرہ باد کی آکسیجن کے ذریعے فیرک آینوں میں تکسید ہو جاتے ہیں جو کہ آبی فیرک آکسائڈ $(Fe_2O_3.x\,H_2O)$ کی شکل میں زنگ کے طور پر نظر آتے ہیں اور مزید ہائڈروجن آین پیدا ہوتے ہیں۔

تاکل سے بچاؤ بہت زیادہ اہم ہے۔ اس سے نہ صرف روپیہ پیسے کی بچت ہوتی ہے بلکہ پلوں کے ٹوٹنے یا تاکل کی وجہ سے کسی اہم جزو کے کام نہ کرنے کی صورت میں ہونے والے حادثات کو روکنے میں بھی مدد ملتی ہے۔ تاکل کو روکنے کا سب سے آسان طریقہ یہ ہے کہ دھاتی سطح کو کرہ باد کے رابطہ سے باز رکھا جائے۔ یہ کام دھاتی سطح پر روغن کر کے یا دیگر کیمیائی اشیا (جیسے بسفینال) کا لیپ کر کے کیا جا سکتا ہے۔ دوسرا طریقہ یہ ہے کہ دھاتی سطح کو ایسی دھاتوں (Sn, Zn) سے ڈھک دیا جاتا ہے جو کہ غیر عامل ہوں یا شے کی حفاظت کے لیے اس سے تعامل کر لیں۔ برق کیمیائی طریقے میں دیگر دھات (جیسے Mg، Zn وغیرہ) کا الیکٹروڈ فراہم کیا جاتا ہے جو خود تاکل کا شکار ہو کر شے کی حفاظت کرتا ہے۔

متن پر مبنی سوالات

3.13 ری چارجنگ کے دوران ملوث سبھی اشیا کا خاص طور سے ذکر کرتے ہوئے لیڈ ذخیرہ سیل کی ری چارجنگ کیمسٹری لکھیے۔

3.14 ہائڈروجن کے علاوہ دو ایسی اشیا کے نام بتائیے جن کا استعمال ایندھن سیلوں میں ایندھن کے طور پر کیا جاسکتا ہے۔

3.15 تشریح کیجیے کہ لوہے پر زنگ لگنا کس طرح ایک برق کیمیائی سیل کی تشکیل کرتا ہے۔

ہائڈروجن معیشت *(The Hydrogen Economy)*

موجودہ دور میں ہماری معیشت کو چلانے والا توانائی کا اہم ذریعہ فوسل ایندھن ہیں جیسے کوئلہ، تیل اور گیس۔ جیسے جیسے سیارہ پر لوگ اپنے طرز زندگی میں سدھار لانا چاہتے ہیں ان کی توانائی کی ضروریات میں بھی اضافہ ہوگا۔ دراصل توانائی کا فی کس استعمال ترقی کی پیمائش تصور کیا جاتا ہے۔ بلاشک وشبہ یہ مانا جاتا ہے کہ توانائی کا استعمال پیداواری مقاصد کے لیے کیا جاتا ہے اور اس کا زیاں نہیں ہوتا۔ ہمیں پہلے ہی یہ معلوم ہے کہ فوسل ایندھنوں کے احتراق کے نتیجے میں کاربن ڈائی آکسائڈ پیدا ہوتی ہے اور سبز گھر اثر کا باعث بنتی ہے۔ اس کی وجہ سے سطح زمین کا درجۂ حرارت میں اضافہ ہوتا ہے جو کہ قطبی برف کے پگھلنے اور سمندر کی سطح میں اضافہ کا سبب ہے۔ اس کی وجہ سے ساحل کے نزدیک نچلے علاقوں میں سیلاب کا خطرہ ہے اور کچھ جزیرے جیسے مالدیپ کے تو مکمل طور پر ڈوبنے کا خطرہ ہے۔ اس قسم کی آفت سے بچنے کے لیے ہمیں کاربن پر مشتمل ایندھنوں کے استعمال کو محدود کرنے کی ضرورت ہے۔ ہائڈروجن اس کا مثالی متبادل ہے کیونکہ اس کے احتراق سے صرف پانی حاصل ہوتا ہے شمسی توانائی کا استعمال کر کے پانی سے ہائڈروجن کو حاصل کیا جاسکتا ہے۔ لہٰذا ہائڈروجن کا استعمال ایک قابل تجدید اور غیر آلودہ توانائی کے ذریعہ کے طور پر کیا جاسکتا ہے۔ ہائڈروجن معیشت کا یہی تصور ہے۔ پانی کی برق پاشیدگی (Electrolysis) سے ہائڈروجن کی پیداوار اور ایندھن سیل میں ہائڈروجن کا احتراق دونوں ہی مستقبل میں اہم ہوں گے۔ یہ دونوں ہی تکنیکیں برق کیمیائی اصولوں پر مبنی ہیں۔

خلاصہ

برق کیمیائی سیل میں دو دھاتی الیکٹروڈ ہوتے ہیں جو کہ ایک الیکٹرولائٹک محلول میں ڈوبے رہتے ہیں۔ اس طرح برق کیمیائی سیل کا اہم جزو آینی موصل یا الیکٹرولائٹ ہے۔ برق کیمیائی سیل دو قسم کے ہوتے ہیں۔ گیلوینک سیل میں ازخود ریڈاکس تعامل کی کیمیائی توانائی برقی کام میں تبدیل ہوتی ہے جبکہ الیکٹرولائٹک سیل میں برقی توانائی کا استعمال غیر ازخود ریڈاکس تعامل کی انجام دہی کے لیے کیا جاتا ہے۔ کسی مناسب محلول میں ڈوبے ہوئے الیکٹروڈ کے معیاری الیکٹروڈ مضمر کی تعریف ہائڈروجن الیکٹروڈ کے معیاری الیکٹروڈ مضمر کو صفر مانتے ہوئے اس کی نسبت سے کی جاتی ہے۔ سیل کا معیاری مضمر کیتھوڈ اور اینوڈ کے معیاری مضمر کا فرق معلوم کر کے حاصل کیا جاسکتا ہے۔

$$E_{(cell)} = E_{(cathode)} - E_{(anode)}$$

سیل کا معیاری مضمر سیل میں ہونے والے تعامل کی معیاری گبس توانائی ($\Delta_r G = -nFE_{(cell)}$) اور توازن مستقلہ Rt Ink $(\Delta_r G = -$ سے متعلق ہوتا ہے۔ الیکٹروڈ اور سیلوں کے مضمر کا ارتکاز پر انحصار نیرنسٹ مساوات کے ذریعہ پیش کیا جاتا ہے۔

ایک الیکٹرولائٹک محلول کی ایصالیت (Conductivity)، K کا انحصار الیکٹرولائٹ کے ارتکاز، محلّل کی فطرت اور درجۂ حرارت پر ہوتا ہے۔ مولر ایصالیت (Molar conductivity) Λ_m کی تعریف $\Lambda_m = \kappa / c$ کے ذریعہ بیان کی جاتی ہے جہاں c ارتکاز ہے۔ ارتکاز میں کمی ہونے پر ایصالیت میں کمی آتی ہے لیکن مول ایصالیت میں اضافہ ہوتا ہے۔ طاقتور الیکٹرولائٹ کے لیے اس میں ارتکاز میں کمی کے ساتھ آہستہ آہستہ اضافہ ہوتا ہے۔ جبکہ ڈائی لیوٹ محلولوں میں کمزور الیکٹرولائٹ کے لیے یہ اضافہ بہت تیزی سے ہوتا ہے۔ کولراؤش نے پایا کہ کسی الیکٹرولائٹ کے لیے لامتناہی ڈائی لیوشن پر مولر ایصالیت ان آینوں کی مولر ایصالیت کے حاصل جمع کے مساوی ہوتی ہے جن آینوں میں یہ تحلیل ہوتا

ہے۔ اسے آینوں کی آزادانہ ہجرت کا کلیہ کہتے ہیں اور اس کے کئی استعمال ہیں۔ برق کیمیائی سیل میں محلول میں بجلی کا ایصال آینوں کے ذریعے ہوتا ہے لیکن آینوں کی تکسید اور تحویل الیکٹروڈوں پر ہوتی ہے۔ بیٹریاں اور ایندھن سیل (Fuel cell) گیلوینک سیل کی نہایت اہم شکلیں ہیں۔ دھاتوں میں تاکل لازمی طور سے ایک برق کیمیائی منظر ہے۔ برق کیمیائی اصول ہائڈروجن معیشت سے متعلق ہیں۔

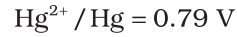
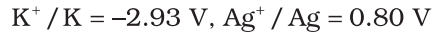
مشقیں

3.1 مندرجہ ذیل دھاتوں کو اس ترتیب میں لکھیے جس میں وہ ایک دوسرے کو اپنے نمک محلولوں سے ہٹاتی ہیں: Al, Cu, Fe, Mg, Zn

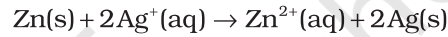
3.2 ذیل میں معیاری الیکٹروڈ مضمر دیے گئے ہیں:

$K^+ / K = -2.93$ V, $Ag^+ / Ag = 0.80$ V

$Hg^{2+} / Hg = 0.79$ V

$Mg^{2+} / Mg = -2.37$ V, $Cr^{3+} / Cr = -0.74$ V

ان دھاتوں کو ان کی تحویلی قوت کی بڑھتی ہوئی ترتیب میں لکھیے۔

3.3 اس گیلوینک سیل کو بیان کیجیے جس میں مندرجہ ذیل تعامل ہوتا ہے:

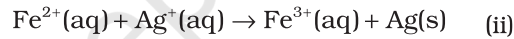
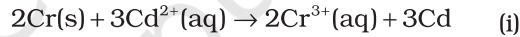
$$Zn(s) + 2Ag^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

مزید یہ بھی دکھائیے کہ

(i) کس الیکٹروڈ پر منفی چارج ہے؟ (ii) سیل میں کرنٹ لے جانے والے

(iii) ہر ایک کیتھوڈ پر ذاتی عمل

3.4 اس گیلوینک سیل کا معیاری سیل مضمر معلوم کیجیے جس میں مندرجہ ذیل تعاملات ہوتے ہیں:

(i) $2Cr(s) + 3Cd^{2+}(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3Cd$

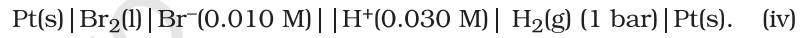
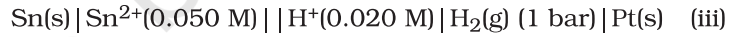
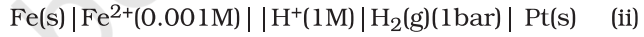
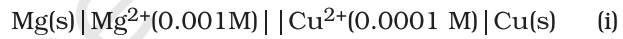
(ii) $Fe^{2+}(aq) + Ag^+(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + Ag(s)$

تعاملات کے لیے $\Delta_r G^\ominus$ اور توازن مستقلہ معلوم کیجیے۔

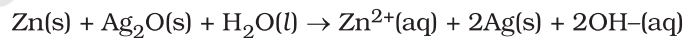
3.5 298 K پر مندرجہ ذیل سیلوں کے لیے emf اور نیرنسٹ تعامل کیجیے۔

(i) $Mg(s) | Mg^{2+}(0.001M) || Cu^{2+}(0.0001\ M) | Cu(s)$

(ii) $Fe(s) | Fe^{2+}(0.001M) || H^+(1M) | H_2(g)(1bar) | Pt(s)$

(iii) $Sn(s) | Sn^{2+}(0.050\ M) || H^+(0.020\ M) | H_2(g)\ (1\ bar) | Pt(s)$

(iv) $Pt(s) | Br_2(l) | Br^-(0.010\ M) || H^+(0.030\ M) | H_2(g)\ (1\ bar) | Pt(s)$.

3.6 گھڑیوں اور دیگر آلات میں استعمال ہونے والے بٹن سیلوں میں مندرجہ ذیل تعامل ہوتا ہے۔

$$Zn(s) + Ag_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s) + 2OH^-(aq)$$

تعامل کے لیے $\Delta_r G^\ominus$ اور $E^\ominus$ کا تعین کیجیے۔

3.7 ایک الیکٹرولائٹ کے محلول کے لیے ایصالیت اور مولر ایصالیت کی تعریف بیان کیجیے ان میں ارتکاز کے ساتھ ہونے والی تبدیلی پر بحث کیجیے۔

3.8 298 K پر 0.20 M پوٹاشیم کلورائڈ محلول کی ایصالیت $0.0248\ S\ cm^{-1}$ ہے۔ اس کی مولر ایصالیت معلوم کیجیے۔

3.9 298 K پر 0.001 M KCl پر مشتمل ایصالیت سیل کی مزاحمت 1500 Ω ہے۔ سیل مستقلہ کیا ہوگا اگر 0.001 M KCl محلول کی ایصالیت 298 K پر $0.146 \times 10^{-3}\ S\ cm^{-1}$ ہے۔

3.10 298 K پر سوڈیم کلورائڈ کی ایصالیت کو مختلف ارتکاز پر متعین کیا گیا۔ نتائج ذیل میں دیے گئے ہیں:

ارتکاز/M	0.001	0.010	0.20	0.050	0.100
$10^2\kappa/Sm^{-1}$	1.237	11.85	23.15	55.53	106.74

سبھی ارتکاز کے لیے Λ_m کی تحسیب کیجیے نیز Λ_m اور $c^{\frac{1}{2}}$ کے درمیان گراف کھینچیے۔ Λ_m^o کی قدر بھی معلوم کیجیے۔

3.11 0.00241 M ایسیٹک ایسڈ کی ایصالیت 7.896×10^{-5} S cm^{-1} ہے۔ اس کی مولر ایصالیت معلوم کیجیے۔ اگر ایسیٹک ایسڈ کے لیے Λ_m^o کی قدر 390.5 S cm^2 md^{-1} ہے تو اس کا تحلیلی مستقلہ معلوم کیجیے۔

3.12 مندرجہ ذیل تحویلی عملوں کے لیے کتنا چارج درکار ہوگا؟

(i) ایک مول Al^{3+} کی Al میں

(ii) ایک مول Cu^{2+} کی Cu میں

(iii) ایک مول MnO_4^- کی M_n^{2+} میں

3.13 مندرجہ ذیل ہر ایک کو حاصل کرنے کے لیے کتنے فیراڈے بجلی درکار ہوگی؟

(i) پگھلے ہوئے $CaCl_2$ سے 20 گرام Ca

(ii) پگھلے ہوئے Al_2O_3 سے 4 گرام Al

3.14 مندرجہ ذیل کی تکسید کے لیے کتنے کولمب بجلی درکار ہوگی؟

(i) ایک مول H_2O کی O_2 میں

(ii) ایک مول FeO کی Fe_2O_3 میں

3.15 $Ni(NO_3)_2$ کے محلول کو 5A کرنٹ کا استعمال کرکے 20 منٹ تک پلیٹینم الیکٹروڈوں کے درمیان الیکٹرولائز کیا گیا۔ کیتھوڈ پر جمع ہونے والے Ni کی کمیت معلوم کیجیے۔

3.16 تین الیکٹرولائٹک سیل A، B، C جو کہ بالترتیب $ZnSO_4$، $AgNO_3$ اور $CuSO_4$ پر مشتمل ہیں سلسلہ وار منسلک کیے گئے ہیں۔ 1.5 ایمپیر کا ایک مستقل کرنٹ اس وقت تک گزارا جاتا ہے جب تک کہ سیل B کے کیتھوڈ پر 1.45 g چاندی جمع نہیں ہو جاتی۔ کرنٹ کتنی دیر تک گزارا گیا؟ کاپر اور زنک کی کتنی مقدار جمع ہوئی؟

3.17 جدول 3.1 دیے گئے معیاری الیکٹروڈ مضمر کا استعمال کرکے بتائیے کہ کیا مندرجہ ذیل تعاملات ممکن ہیں؟

(i) Fe^{3+}(aq) and I^-(aq)

(ii) Ag^+ (aq) and Cu(s)

(iii) Fe^{3+} (aq) and Br^- (aq)

(iv) Ag(s) and Fe^{3+} (aq)

(v) Br_2 (aq) and Fe^{2+} (aq).

3.18 مندرجہ ذیل ہر ایک میں الیکٹرولسس کے ماحصلات بتائیے۔

(i) سلور الیکٹروڈ کے ساتھ $AgNO_3$ کا آبی محلول

(ii) پلیٹینم الیکٹروڈ کے ساتھ $AgNO_3$ کا آبی محلول

(iii) پلیٹینم الیکٹروڈ کے ساتھ H_2SO_4 کا ڈائی لیوٹ محلول

(iv) پلیٹینم الیکٹروڈ کے ساتھ $CuCl_2$ کا آبی محلول

متن پر مبنی کچھ سوالوں کے جوابات

3.5 $E_{(cell)} = 0.91$ V

3.6 $K_c = 9.62 \times 10^7$ ، $\Delta_r G = -45.54$ kJ mol^{-1}

3.9 0.114، 3.67×10^{-4} mol L^{-1}